रसायन विज्ञान

ारहवीं कक्षा के लिए पाठ्यपुस्तक

भाग I

लेखक

के.एन. गनेश — सी.एन.आर. राव
पी. कृष्णन — के.वी. साने
एस.एस. कृष्णामूर्ति — आर.डी. शुक्ल
एम. नागराजन — पी.एन.पी. श्रीवास्तव
बी. प्रकाश — वी. वेंकटरमन
पूरन चन्द

सम्पादक

सी.एन.आर. राव — के.वी. साने
आर.डी. शुक्ल

प्रथम संस्करण
सितम्बर 1993 भाद्र 1915

तीसरा पुनर्मुद्रण
जनवरी 2000 पौष 1921

PD 5T GR

एन.सी.ई.आर.टी. के प्रकाशन प्रभाग के कार्यालय

एन.सी.ई.आर.टी कैम्पस	108, 100 फीट रोड, होस्डेकेरे	नवजीवन ट्रस्ट भवन	सी.डब्ल्यू.सी कैम्पस
श्री अरविंद मार्ग	हेली एक्सटेंशन, बनाशंकरी III इस्टेज	डाकघर नवजीवन	32, बी.टी. रोड, सुखचर
नई दिल्ली 110016	**बैंगलूर 560085**	**अहमदाबाद 380014**	**24 परगना 743179**

रु. 43.00

प्रकाशन प्रभाग में सचिव, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, श्री अरविन्द मार्ग, नई दिल्ली 110 016 द्वारा प्रकाशित तथा रविन्द्रा ऑफसैट प्रेस, ए-26, नारायणा इण्डस्ट्रियल एरिया, फेज-II, नई दिल्ली 110 028 द्वारा मुद्रित।

प्राक्कथन

1986 की राष्ट्रीय शिक्षा नीति में स्कूली शिक्षा विशेषकर विज्ञान एवं गणित के क्षेत्र में गुणात्मक सुधार की आवश्यकता पर जोर दिया है। इस दिशा में भारत सरकार ने कई कार्यक्रमों की शुरुआत भी की है। राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और प्रशिक्षण परिषद् (एन सी ई आर टी) को नई शिक्षा नीति के संदर्भ में नये पाठ्यक्रम तथा सम्बन्धित पाठ्य सामग्री के विकास का दायित्व दिया गया ताकि यह प्रदेशों एवं केन्द्र शासित राज्यों में इनके अनुकूलन अथवा अनुकरण के लिए माडल सामग्री के रूप में भूमिका अदा कर सके।

भारतीय विज्ञान संस्थान, बंगलौर के निदेशक एवं प्रधान मंत्री की वैज्ञानिक सलाहकार समिति के अध्यक्ष प्रोफेसर सी.एन.आर. राव की अध्यक्षता में इस परिषद् ने विज्ञान एवं गणित के क्षेत्र में, उच्च प्राथमिक से उच्च माध्यमिक स्तर तक की शिक्षण सामग्री के विकास के लिए एक सलाहकार समिति की स्थापना की। इस समिति के सुझाव पर प्रख्यात वैज्ञानिकों के नेतृत्व में कई, ''लेखक मंडल'' की भी स्थापना की गई। उच्च माध्यमिक स्तर पर प्रोफेसर राव ने रा.शै.अ. और प्र.प. के रसायन विज्ञान के 'लेखक मंडल' के नेतृत्व का कार्यभार तथा रसायन विज्ञान में पाठ्य सामग्री के विकास के दायित्व के निमंत्रण को स्वीकार किया। रसायन विज्ञान के 'लेखक मंडल' में विश्वविद्यालय, अनुसंधान संस्थान तथा रा.शै.अ.प्र.प. के जाने माने विद्वान शामिल है।

वर्तमान पाठ्यक्रम तथा पाठ्यपुस्तक के विकास के दौरान लेखकों ने पुराने पाठ्यक्रम तथा पाठ्यपुस्तक के सम्बन्ध में मिली जानकारी तथा उनकी अच्छाइयों एवं कमियों पर भी ध्यान दिया। पाठ्यपुस्तक के लेखन के पश्चात्, पांडुलिपि का सिंहावलोकन अध्यापकों की एक कार्यशाला में हुआ तथा उनके सुझावों को प्राप्त किया गया। अध्यापकों के सुझावों के आधार पर जहां तक सम्भव हो सका पांडुलिपि में आवश्यक सुधार किया गया।

मैं वास्तव में प्रोफेसर सी.एन.आर. राव जिन्होंने रसायन विज्ञान के 'लेखक मंडल' का नेतृत्व तथा लेखकों का मार्गदर्शन किया, एवं प्रोफेसर के.वी. साने, जिन्होंने प्रोफेसर आर.डी. शुक्ला के साथ पाठ्य पुस्तक का अंतिम सम्पादन किया, का आभारी हूं। मैं प्रोफेसर वी. कृष्णन, प्रोफेसर बी. वेंकटरमन, प्रोफेसर एस.एस. कृष्णामूर्ति, डा. एम. नागराजन, डा. के.एन. गनेश, प्रोफेसर आर.डी. शुक्ला, डा. वी.एन.पी. श्रीवास्तव, डा. पूरनचन्द तथा डा. बी. प्रकाश, जो पुस्तक के विभिन्न भागों के लेखक हैं, का आभारी हूँ। विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग के मेरे सहयोगी प्रोफेसर आर.डी. शुक्ला (समन्वयक) एवं डा. ए.के. त्रिपाठी (प्रोजेक्ट एसोसियेट) ने इस पुस्तक (हिन्दी संस्करण) का संपादन किया और इसे प्रेस योग्य बनाया। पुस्तक के छपने में भी इन दोनों ने अथक परिश्रम किया। मैं इन सभी लोगों का आभारी हूं।

मैं उन अध्यापकों का (नाम अन्यत्र दिए गए हैं), जिन्होंने पुस्तक पर पुनर्विचार के लिए आयोजित कार्यशाला में भाग लिया तथा इसके सुधार के लिए महत्वपूर्ण टिप्पणियां कीं, ऋणी हूं। प्रो. ए.के. जलालुद्दीन, संयुक्त निदेशक, रा.शै.अ.प्र.प. तथा प्रो. बंकु गांगुली, अध्यक्ष, विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग को मैं अपना विशेष आभार प्रकट करता हूं इन्होंने इस प्रोजेक्ट की कामयाबी में विशेष रुचि ली तथा इस पुस्तक के निर्माण में

सभी सम्भव प्रयास किए। मैं श्री सी.एन. राव, अध्यक्ष, प्रकाशन विभाग तथा उनके सहयोगियों को जिन्होंने इस पुस्तक के अच्छे रूप में प्रकाशन में सभी प्रयत्न किए, धन्यवाद देता हूँ।

पाठ्यक्रम का विकास एक चुनौतीपूर्ण कार्य है। कोई भी व्यक्ति उत्तम पाठ्यक्रम तथा पाठ्य सामग्री के विकास का दावा नहीं कर सकता है। यद्यपि प्रो. सी.एन.आर. राव तथा उनके सहयोगियों ने राष्ट्रीय शिक्षा नीति के संदर्भ में इस पुस्तक को लिखने का महान कार्य सम्पन्न किया, फिर भी इस पाठ्यपुस्तक में आगे सुधार की सम्भावना बनी रहेगी। इसलिए, मैं इस पुस्तक के प्रयोग करने वाले सभी व्यक्तियों को खुले दिमाग से इस पाठ्य सामग्री के मूल्यांकन की प्रार्थना करता हूँ तथा आगे सुधार हेतु महत्वपूर्ण सुझावों के लिए निमंत्रण देता हूँ।

पी.एल. मल्होत्रा

निदेशक

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और प्रशिक्षण परिषद्

प्रस्तावना

रसायन विज्ञान पदार्थों के विरचनों, गुणों, संरचना तथा अभिक्रियाओं से सम्बन्धित है। प्रकृति में विभिन्न प्रकार के पदार्थ उपस्थित हैं तथा दैनिक जीवन में, रसायन विज्ञान की भूमिका महत्वपूर्ण है। यही कारण है कि रसायन विज्ञान का और सभी वैज्ञानिक विषयों से अत्यन्त प्रगाढ़ संबंध है। प्रकृति के विभिन्न पहलुओं को समझने एवं समाज के उत्थान के लिए इस विषय की जानकारी अति आवश्यक है। सुप्रशिक्षित रसायनज्ञ न केवल रसायन विज्ञान एवं रसायन उद्योग की ही वृद्धि में योगदान करता है अपितु वह उभरते हुए जैव प्रौद्योगिकी तथा पदार्थ विज्ञान जैसे वैज्ञानिक क्षेत्रों में भी अपना पूर्ण योग देता है।

प्रस्तुत पाठ्यपुस्तक में, हमने आधुनिक रसायन की झलकियों को प्रस्तुत करने का एक प्रयास किया है। यह रसायन विज्ञान के अनेकानेक पहलुओं, जैसे भौतिक सिद्धान्तों तथा अकार्बनिक, कार्बनिक एवं जैव तंत्रों का वर्णन करते हुए रसायन शास्त्र का समावेश करता है। हम ऐसी आशा करते हैं कि प्रस्तुत पाठ्यपुस्तक रसायन विज्ञान की सुनियोजित विवेचना प्रस्तुत करेगी साथ ही यह विद्यार्थियों एवं अध्यापकों के लिए रुचिकर और उपयोगी सिद्ध होगी। हम पाठ्यपुस्तक के सुधार हेतु सुझावों का स्वागत करेंगे। हमने इस पाठ्यपुस्तक के कुछ भागों को लिखने में राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् की पूर्वनिर्मित पाठ्यपुस्तक का उपयोग किया है।

इस पुस्तक के लेखक

प्रोफेसर सी.एन.आर. राव, एफ.आर.एस.
(अध्यक्ष)
निदेशक, भारतीय विज्ञान संस्थान
बंगलौर

प्रोफेसर बी. कृष्णन
भारतीय विज्ञान संस्थान
बंगलौर

प्रोफेसर के.पी. साने
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली

प्रोफेसर एस.एस. कृष्णामूर्ति
भारतीय विज्ञान संस्थान
बंगलौर

प्रोफेसर बी. वेंकटरमन
टाटा इंस्टीट्यूट आफ फंडामेन्टल
रिसर्च, बंबई

डा. एम. नागराजन
हैदराबाद विश्वविद्यालय
हैदराबाद

डा. के. एन. गनेश
राष्ट्रीय रासायनिक प्रयोगशाला
पुणे

प्रोफेसर आर.डी. शुक्ल *(समन्वयक)*
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और
प्रशिक्षण परिषद्, नई दिल्ली

डा. बी.एन.पी. श्रीवास्तव
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और
प्रशिक्षण परिषद्, नई दिल्ली

डा. पूरन चन्द
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और
प्रशिक्षण परिषद्, नई दिल्ली

डा. बी. प्रकाश
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और
प्रशिक्षण परिषद्, नई दिल्ली

प्रतिभागियों की सूची

बारहवीं कक्षा की रसायन विज्ञान पाठ्यपुस्तक (अंग्रेजी संस्करण) के लिए राष्ट्रीय कार्यशाला (19-22 नवम्बर, 1988)

1. प्रो. के.बी. साने
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

2. डा. पी.एस. पाण्डेय
रसायन विज्ञान विभाग
हिन्दू कालेज
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

3. प्रो. आर.के. दीवान
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान
पंजाब विश्वविद्यालय
चंडीगढ़

4. डा. के.एल. कपूर
रसायन विज्ञान विभाग
हिन्दू कालेज
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

5. डा. आर.आर. मिश्र
रसायन विज्ञान विभाग
हिन्दू कालेज
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

6. प्रो. एस.के. सूरी
विभागाध्यक्ष, रसायन विज्ञान
एन.डी.एम.सी. नवयुग स्कूल
सरोजिनी नगर, नई दिल्ली

7. श्री राम कुमार माली
पी जी टी, रसायन विज्ञान
नव हिन्द गर्ल्स सीनियर सेकण्डरी स्कूल
न्यू रोहतक रोड, नई दिल्ली-110027

8. डा. आर.एन. गांधी
रीडर, रसायन विज्ञान
रामजस कालेज
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

9. डा. विजय शारदा
रसायन विज्ञान विभाग
जाकिर हुसैन कालेज, अजमेरी गेट
दिल्ली-110006

10. डा. एन.के. सान्डले
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान
आई.आई.टी.
नई दिल्ली-110016

11. डा. जी.सी. चतुर्वेदी
प्रोफेसर एवं हेड, रसायन विज्ञान
आर बी एस कालेज
आगरा-282002

12. डा. आर.डी. शुक्ल
(समन्वयक)
डी.ई एस.एम., एन सी ई आर टी
नई दिल्ली-110016

13. डा. वी.एन.पी. श्रीवास्तव
रीडर, रसायन विज्ञान
डी.ई.एस.एम.,
एन सी ई आर टी
नई दिल्ली-110016

14. डा. बी. प्रकाश
रीडर, रसायन विज्ञान
डी.ई.एस.एम.,
एन सी ई आर टी
नई दिल्ली-110016

15. डा. ए.के. त्रिपाठी
जे.पी.ए.
डी.ई.एस.एम., एन सी ई आर टी
नई दिल्ली-110016

प्रतिभागियों की सूची

बारहवीं कक्षा की पाठ्यपुस्तक, रसायन विज्ञान (हिन्दी संस्करण) को अन्तिम रूप देने के लिए आयोजित कार्यशाला (29 नवम्बर से 1 दिसम्बर 1989) मे उपस्थित प्रतिभागियों की सूची

1. डा. मोहन कत्याल
रसायन विज्ञान विभाग
सेंट स्टीफन कॉलेज
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

2. डा. के.एच. उपाध्याय
रामजस कॉलेज
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

3. डा. के.पी. सारामाई
रसायन विज्ञान विभाग
हिन्दू कॉलेज
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

4. डा. एन. कौशिक
रीडर,रसायन विज्ञान विभाग
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

5. श्री डी.के. शर्मा
रामजस कॉलेज
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

6. डा. गनेश पोखरियाल
विभागाध्यक्ष,रसायन विज्ञान विभाग
एम.एन. कॉलेज
खेकड़ा-201101

7. डा. एस.पी. दूबे
रसायन विज्ञान विभाग
रामजस कॉलेज
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

8. डा. सुधाकर दुबे
रसायन विज्ञान विभाग
एम.एस. कॉलेज
सहारनपुर (यू.पी.)

रा.शै.अ. और प्र.प. संकाय सदस्य

डा. आर.डी. शुक्ल	डा. (सुश्री) जय श्री शर्मा	डा. ए.के. त्रिपाठी
डी.इ.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी.	डी.इ.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी.	डी.इ.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी.

विषय सूची

एकक 1

परमाणुओं तथा अणुओं की संरचना
(STRUCTURE OF ATOMS AND MOLECULES)

परमाण्विक तथा आण्विक व्यवहार वास्तव में
इलेक्ट्रान व्यवहार के परिणाम हैं

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे :

- इलेक्ट्रॉन की द्वैती (Dual) प्रकृति;
- कक्षक तथा क्वाण्टम संख्याएँ;
- तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास;
- कक्षकों का आकार;
- आण्विक कक्षक (molecular orbital) और रासायनिक बन्धन (chemical bonding)

पिछली कक्षाओं में आप परमाणुओं तथा अणुओं के बारे में पढ़ चुके हैं। आइए हम पूर्वपरिचित निम्न विचारों का पुनरावलोकन करें :

1. डाल्टन ने रासायनिक संयोग के नियमों की व्याख्या के लिए परमाणविक परिकल्पना का सुझाव दिया जिसके अनुसार सभी पदार्थ परमाणुओं से मिलकर बने हैं।
2. डाल्टन ने परमाणु को सूक्ष्मतम कण (ultimate particle) माना तथा यह भी माना कि परमाणु संरचना रहित होते हैं तथा उनका उपविभाजन (sub division) नहीं हो सकता।
3. परमाणुओं की प्रकृति के बारे मे हुए बाद के अध्ययन से डाल्टन के विचारों में संशोधन हुआ। विशेष रूप से, यह ज्ञात हुआ कि परमाणु की एक आन्तरिक संरचना (internal structure) होती है तथा इसका उपविभाजन भी हो सकता है।
4. अब यह ज्ञात हो चुका है कि परमाणु में एक सघन धनावेशित कोर होता है। जिसे नाभिक कहते हैं। नाभिक ऋणावेशित इलेक्ट्रानों से घिरा होता है। नाभिक, प्रोटॉन (धनावेशित) तथा न्यूट्रॉन (उदासीन) से मिलकर बना होता है।
5. परमाणु में, नाभिक के चारो ओर इलेक्ट्रॉनों के वितरण का क्रम उसका इलेक्ट्रॉनिक संरचना या इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (electronic structure or electronic configuration) कहलाता है। परमाणुओं के गुणों को उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर समझा जा सकता है।
6. अधिकांश परमाणुओं का एक महत्वपूर्ण गुण उनकी अणु बनाने की योग्यता है। यह गुण इलेक्ट्रॉनिक संरचना से सम्बन्धित होता है। इसके अतिरिक्त अणुओं के आकार तथा उनके भौतिक व रासायनिक गुण भी इलेक्ट्रॉनिक दृष्टिकोण से समझे जा सकते हैं।

यह स्पष्ट है कि परमाणुओं तथा अणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना तत्वों तथा यौगिकों के रसायन की कुंजी है। इस प्रकार का अध्ययन हम इसी एकक में आगे करेंगे।

ग्यारहवीं कक्षा की पुस्तक में इलेक्ट्रॉन व्यवहार की कुछ अभिमुखताओं का संक्षिप्त वर्णन किया गया है। हम यहाँ पहले उन्हीं का विस्तृत वर्णन करेंगे। तत्पश्चात् हम विभिन्न परमाणुओं के परमाणविक कक्षक ऊर्जा स्तर योजना तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का वर्णन करेंगे। अंत में, हम अणुओं के निमार्ण एवं रासायनिक बंधक की व्याख्या अणु कक्षक सिद्धांत (molecular orbital method) के आधार पर करेंगे। यह विधि ग्यारहवीं कक्षा की पुस्तक में दिए गए संयोजकता आबंध सिद्धांत का विकल्प है।

1.1 इलेक्ट्रॉन व्यवहार का अर्थ

हम वस्तुओं के व्यवहार तथा परिघटनाओं से, अनुभव द्वारा ही परिचित हो पाते हैं। प्रत्यक्ष दर्शन, अनुभव का सबसे अधिक सीधा रूप है*। यद्यपि कि उनमे श्रवण, स्पर्श, स्वाद तथा गन्ध जैसी अन्य संवेदों का भी उपयोग होता है। उदाहरणार्थ एक गेंद को फेंकने, ठोकर मारने अथवा गिराने पर इसको कैसा व्यवहार करना चाहिए। इस बात का हमारे पास अच्छा ज्ञान है लेकिन जब एक कंकण को तालाब के पानी में फेंका अथवा मारा जाता है अथवा गिराया जाता है**। तो उसका व्यवहार भिन्न होता है। पानी की तरंगिकाएँ (ripples) बन जाती हैं जो बढ़ती हुई त्रिज्या के वृत्तों के रूप में आगे बढ़ती जाती हैं।

---

*पुरानी कहावत "देखना ही विश्वास करना है", याद करें।

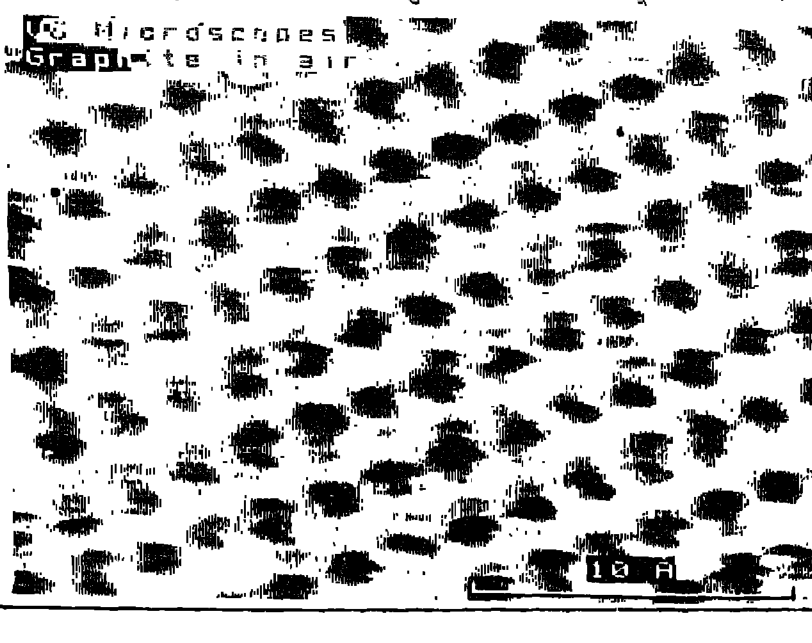
** क्रिकेट, टेनिस, पिंगपांग, फुटबाल इत्यादि में गेंदों के व्यवहार के सूक्ष्म लक्षणों को हम जान चुके हैं इस प्रकार हम यह भी जानते हैं कि फेंकने पर क्रिकेट की गेंद प्रदोल (swing) करती है तथा मारने पर टेनिस गेंद घूमती (swerve) है, इत्यादि।

परमाणु कितने वास्तविक हैं !

परमाणु संकल्पना वह आधार शिला है जिस पर रसायन विज्ञान एवं सभी दूसरे विज्ञान आधारित हैं। यह विचार इतना प्रमुख है कि नोबेल पुरस्कार विजेता प्रो. रिचर्ड फेमन को इस पर कहना पड़ा :

यदि किसी दैवी विपदा में विज्ञान का सारा ज्ञान नष्ट हो जाए और आने वाली पीढ़ी को सबसे कम शब्दों में अधिकतम ज्ञान दिया जाना हो तो वह कौन सा वाक्य होगा ? मुझे विश्वास है कि वह परमाणु परिकल्पना कि सभी पदार्थ परमाणु के बने हैं, ही होगी। थोड़े से चिंतन और कल्पना द्वारा इस एक वाक्य से ज्ञान का अद्‌भुत भंडार प्राप्त होता है।

फिर भी, परमाणु की वास्तविकता को स्थापित करना आसान कार्य नहीं हैं। लगभग दो हजार वर्ष पूर्व भारत और यूनान के दार्शनिको ने परमाणु के बारे में पूर्वानुमान लगा लिया था परन्तु ये अनुमान वैज्ञानिक ढंग से सिद्ध नहीं हो पाए। जॉन डाल्टन से प्रारम्भ होकर परमाणु की धारणा का आकार स्पष्ट होने लगा। अनेक रासायनिक तथ्यों की खोज से परमाणु के अस्तित्व की वास्तविकता का निष्कर्ष निकला। वर्तमान शताब्दी के प्रारम्भ तक विज्ञान की अनेक शाखाओं द्वारा इतने अधिक अथवा प्रमाण एकत्रित हो गए कि कोई भी तार्किक विचारक परमाणु के अस्तित्व पर संदेह नहीं कर सकता है। फिर भी अभी कुछ समय पहले तक परमाणु के अस्तित्व के संदर्भ में जो भी प्रमाण थे वे परोक्ष रूप से या भौतिक चिंतन के आधार पर ही थे। जो लोग इन तर्कों को भली भाँति नही समझ पाते थे वे परमाणु के अस्तित्व में इसलिए विश्वास करते थे क्योंकि अन्य लोग इसमे विश्वास करते है। ऐसे लोगों के लिए परमाणु एक रहस्यमय वस्तु ही है। जिसकी वास्तविकता नहीं प्रतीत होती है। बहरहाल, हाल ही में स्कैनिंग टनलिंग माइक्रोस्कोपी (STM) के आधुनिक विकास से परमाणुओं की प्रत्यक्ष फोटोग्राफी संभव हो गई और इस प्रकार के चित्रो से परमाणु संकल्पना के सभी रहस्य दूर हो जाने चाहिए।



वैज्ञानिक ऐसे सभी दृश्य वस्तुओं के व्यवहार की व्याख्या दो विभिन्न माडलों के आधार पर करने में समर्थ हो चुके हैं, जैसे—कण माडल एवं तरंग माडल।

जिन पदार्थों एवं परिघटनाओं को हम देख नहीं सकते, उनका व्यवहार कैसा होगा ? आज से सैकड़ों वर्ष पूर्व ऐसा विश्वास था कि इनकी भी व्याख्या कण अथवा तरंग मॉडल से की जा सकती है। उदाहरणार्थ, हम ध्वनि को देख नहीं सकते परंतु यह जानते हैं कि ध्वनि के संचरण (propogation) के सभी लक्षणों की व्याख्या तरंग माडल के द्वारा की जा सकती है। इसी प्रकार, हम अणुओं को देख नहीं सकते परन्तु किसी गैस में इनकी गति की व्याख्या कण माडल के द्वारा की जा सकती है। पिछली शताब्दी के अन्त में, यह स्पष्ट होने लगा कि यह विचार त्रुटिपूर्ण है। प्रयोगों द्वारा यह स्थापित हो चुका है कि न तो कण माडल और न ही तरंग माडल पूर्ण विवरण दे सकते हैं।

1.1.1 इलेक्ट्रॉन की द्वैती प्रकृति (Dual Nature of Electron)

आपको याद होगा कि न्यूटन द्वारा प्रस्तावित प्रकाश के प्रकृति का प्राचीन सिद्धान्त प्रकाश को कणों का पुंज मानता था।* प्रकाश के व्यतिकरण (interference) तथा विवर्तन (diffraction) प्रभाव के प्रेक्षण से इस कणिका सिद्धान्त (corpuscular theory) का खंडन होता है। चूंकि ऐसे प्रभाव की व्याख्या केवल तरंग सिद्धांत के ही आधार पर हो सकती है, इसलिए प्रकाश को तरंगों की परिघटनाओं के रूप में माना जाने लगा। प्रकाश के तरंग प्रकृति का उपयोग दूरबीन (telescope) तथा सूक्ष्मदर्शी (microscope) जैसे प्रकाशक यन्त्रों के निर्माण में किया जाता है।

इस शताब्दी के प्रारम्भ में यह ज्ञात हुआ कि प्रकाश कभी-कभी कण के समान भी व्यवहार करता है**। इससे एक परिभ्रम की स्थिति उत्पन्न हो जाती है क्योंकि कुछ प्रयोग चाहते हैं कि प्रकाश तरंगों के समान व्यवहार करे जबकि कुछ दूसरे प्रयोग यह चाहते हैं कि यह कण के समान व्यवहार करे, अत: अब केवल यही रास्ता बच जाता है कि प्रकाश के प्रकृति को द्वैती (अर्थात् कण और तरंग) रूप में विवेचित करें।

जब इलेक्ट्रॉन की खोज हुई तो उसको अभिलक्षणित करने के लिए किए गए प्रयोग (जैसे थॉमसन का e/m तथा मिलिकान का आयल ड्राप (oil drop) प्रयोग यह प्रदर्शित किए कि इलेक्ट्रॉन एक कण के समान व्यवहार करता है। यह सुझाव दिया गया है कि प्रकाश के समान ही यह भी द्वैती प्रकृति का हो सकता है। यह अभिलक्षण निश्चित तब हो पाया जब इलेक्ट्रॉन पुंजों के साथ विर्वतन का प्रभाव प्रेक्षित किया गया। इस आविष्कार का उपयोग इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी के निर्माण में किया गया। इलेक्ट्रॉनों की तरंग प्रकृति ठोसों के पृष्ठ संरचना के अध्ययन के लिए प्रयोग में आने वाले इलेक्ट्रॉन विवर्तन तकनीकि (electron diffraction technique) में भी उपयोगी है। संक्षेप में व्यवहारिक रूप में इलेक्ट्रॉन को एक कण नहीं माना जा सकता है इसको कण एवं तरंग के लक्षणों से युक्त एक वस्तु माना जा सकता है।



चित्र 1.1 (अ)एक्स-किरण तथा (ब) इलेक्ट्रान से प्राप्त विवर्तन पैटर्न

* इस खण्ड में, प्रकाश पद का अर्थ वैद्युतचुम्बकीय तरंगों के केवल दृश्य परिसर से ही नहीं बल्कि स्पेक्ट्रा के सम्पूर्ण परिसर से लेना चाहिए।

** ग्यारहवीं कक्षा के पाठ्यपुस्तक (एकक 4) में प्रकाश विद्युत प्रभाव का जिक्र है जिसके बारे में आईन्सटीन द्वारा यह प्रदर्शित किया गया कि यह केवल कण माडल के आधार पर ही विस्तृत तौर पर समझा जा सकता है। प्रकाश के कणिकामय लक्षण का प्रयोग फोटोवोल्टीय सेल के क्रियान्वयन में होता है।

न्यूट्रॉनों, प्रोटॉनों, हाइड्रोजन परमाणु इत्यादि के साथ भी विवर्तन प्रभाव को प्रेक्षित किया जा चुका है***। अब वैज्ञानिक यह विश्वास करते हैं कि द्वैती प्रकृति सार्वत्रिक (universal) है। यहाँ एक तत्कालिक प्रश्न यह उठता है कि क्रिकेट बाल, के तरंग प्रकृति को हम क्यों नहीं देख पाते हैं। दे ब्राग्ली समीकरण इसका उत्तर देता है।

1.1.2 दे ब्राग्ली सम्बंध (de Broglie relation)

यदि इलेक्ट्रॉन तरंग प्रकृति का है, तो इसका तरंग दैर्ध्य भी होना चाहिए। फ्रेंच वैज्ञानिक लूइस दे ब्राग्ली ने 1924 में गतिमान इलेक्ट्रॉन के तरंग दैर्ध्य (λ) और इसके संवेग (P) तथा वेग (v) के बीच एक सम्बंध स्थापित किया। इस सम्बंध को निम्न रूप में व्यक्त किया जाता है :

$$\lambda = h/mv = h/p$$

जहाँ m एक इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान और h प्लैंक नियतॉक है। यह संबंध एक प्रयोग के द्वारा सत्यापित हो चुका है। दे ब्राग्ली समीकरण का उपयोग गतिमान इलेक्ट्रान के तरंग दैर्ध्य की गणना के लिए किया जा सकता है यदि इसका वेग ज्ञात हो।

उदाहरण 1.1

किसी गतिमान इलेक्ट्रॉन की गतिज उर्जा 4.55×10^{-25} J है। इसके तरंग दैर्ध्य की गणना कीजिए।

हल

इलेक्ट्रॉन की गतिज उर्जा को निम्न प्रकार व्यक्त किया जाता है :

$$\frac{1}{2} mv^2 = 4.55 \times 10^{-25} \text{ J} = 4.55 \times 10^{-25} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2}$$

एक इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान (m), 9.1×10^{-31} kg होता है। उपरोक्त समीकरण में इन मानों को प्रतिस्थापित कर हम पाते हैं कि

$$v^2 = \frac{9.1 \times 10^{-25} \text{ kg m}^2}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg s}^2} = 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$v = (10^6)^{1/2} = 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

दे ब्राग्ली समीकरण के अनुसार

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}}{9.1 \times 10^{-31} \times 10^3 \text{ kg m s}^{-1}}$$

$$= 7.2 \times 10^{-7} \text{ m}$$

*** न्यूट्रॉन विवर्तन—रवों में हाइड्रोजन परमाणु के स्थान निर्धारण की शक्तिशाली तकनीकी है।

कण एवं तरंग

प्राकृतिक अपघटनाओं की जांच के दौरान, वैज्ञानिकों ने यह पाया कि अधिकांश पिंडों के व्यवहार की व्याख्या कुछ आधारभूत माडलों के पदों में की जा सकती है। इस शताब्दी के प्रारम्भ में, उस समय तक के ज्ञात सभी अपघटनाएं (i) कण माडल तथा (ii) तरंग माडल के पदों में समझी जा सकती थीं। आइए अब हम कण तथा तरंग के कुछ महत्वपूर्ण अभिलक्षणों को समझें।

एक कण दिक स्थान में उस निश्चित स्थान को ग्रहण करता है, जो उसी क्षण किसी दूसरे कण द्वारा ग्रहण नहीं किया जाता। यदि एक ही क्षण पर दिक स्थान के किसी प्रभाग में एक से अधिक कण है, तो उनका योग व्यक्तिगत कणों की संख्या के बराबर होता है। यह योगफल न तो अधिक हो सकता और न ही कम। इनको निम्न प्रकार संक्षिप्त किया जा सकता है :

1. एक कण दिक स्थान में स्थित है।
2. दो कणों का व्यतिकरण (interference) नहीं होता है।

दूसरी तरफ तरंग दिक स्थान में फैले हुए होते है दो या दो से अधिक तरंगों का दिक स्थान के एक ही प्रभाग में सहअस्तित्व भी सम्भव है। जब दो तरंगे एक साथ उपस्थित होती हैं तो परिणामी तरंग व्यक्तिगत तरंगों से बड़ी अथवा छोटी हो सकती है। संक्षेप में :

1. एक तरंग दिक स्थान में एक जगह स्थिर नहीं होती।
2. दो तरंगें व्यतिकरण कर सकती है। यह व्यतिकरण संरचनात्मक (constructive) अर्थात् वे जुड़ते हैं अथवा विनाशी (destructive) अर्थात् वे घटते हैं हो सकता है।

आइए इन लक्षणों को क्रिकेट की गेंद तथा ध्वनि की प्रकृति के निश्चय के लिए लागू करें।

क्रिकेट की गेंद कण के समान है क्योंकि इसका स्थान यथार्थतापूर्वक जाना जा सकता है। आगे, गेंद किसी समय पर एक ही समान पर रह सकता है। (यदि क्रिकेट की गेंद पर कैच लेता है दूसरा कोई भी व्यक्ति उसी समय उसका कैच नहीं ले सकता) अंत में, यदि हम दो क्रिकेट गेंद को ले तो, योगफल सर्वदा दो होगा, न तो कम और न ही ज्यादा। ध्वनि के बारे में क्या होता है ? जब आप श्रोता के सम्मुख बोलते हैं तो प्रत्येक व्यक्ति आप की बात सुन सकता है स्पष्ट रूप से ध्वनि का स्थान निश्चित नहीं होता क्योंकि दो भिन्न स्थानों पर बैठे दो व्यक्ति एक ही समय पर आवाज को सुन सकते हैं। दो विभिन्न ध्वनि का सहअस्तित्व एक ही समय पर एक ही स्थान में हो सकता है। सावधानी पूर्वक व्यवस्थित करने पर निम्न को प्राप्त करना सम्भव है

---

* कण एवं तरंग पदों की उत्पत्ति दूसरे वैज्ञानिक पदों के समान दैनिक प्रयोगों (हम धूल के कण अथवा विरोध की लहर की बा करते हैं) से हुई है परन्तु अब वे बहुत ही यथार्थ अर्थ (दूसरे वैज्ञानिक पदों के समान) प्राप्त कर चुके हैं।

** परिणाम आपेक्षित आयाम (अर्थात तरंगों की ऊँचाई तथा आपेक्षित कलाओं (अर्थात् शिखर तथा गर्त कैसे एक दूसरे के सापे स्थान पाते है) पर निर्भर करता है।

ध्वनि+ध्वनि=शानित (विनाशी व्यतिकरण)

ध्वनि+ध्वनि=अत्यधिक शोर (संरचनात्मक व्यतिकरण)

इसलिए ध्वनि तरंग, जैसे व्यवहार का उदाहरण है।

क्या आप एक ऐसे विश्व की कल्पना कर सकते हैं जहां क्रिकेट की गेंद तरंग का व्यवहार करे तथा ध्वनि कण के समान व्यवहार करे ? बैटस्मैन ऐसी स्थिति का कैसे सामना करेगा ? राजनीतिज्ञ कैसे भाषण देगा ?

दे ब्राग्ली समीकरण केवल इलेक्ट्रॉनों पर ही लागू नहीं होता अपितु यह दूसरी गतिमान वस्तुओं जैसे न्यूट्रॉनों, प्रोटॉनों, परमाणुओं तथा अणुओं इत्यादि पर भी लागू होता है। यह समीकरण प्रदर्शित करता है कि जब m अथवा v (या दोनों) बढ़ते हैं तो (λ) घटता है। फेंकी हुई क्रिकेट गेंद, गतिमान कार* इत्यादि जैसी गतिमान वस्तुओं का तरंग दैर्ध्य अत्यधिक द्रव्यमान के कारण बहुत कम होता है। इसलिए दैनिक जीवन में प्रयोग में आने वाली वस्तुओं की तरंग प्रकृति लगभग न के बराबर होती है। जिसका कोई असर भी नही होता।

1.1.3 अनिश्चितता सिद्धान्त (The Uncertainity Principle)

हमारे चारों तरफ गतिमान पिण्ड निश्चित रास्तों या प्रक्षेप पथ के अनुगत गति करते हैं। यह क्रिकेट की गेंद हो या आकाश में गतिमान कोई ग्रह हो ये सभी पिंड निश्चित प्रक्षेप पथ वाले होते हैं। किसी पिंड के प्रेक्षप पथ को विभिन्न समय पर इसके स्थान एवं वेग के द्वारा निर्धारित किया जाता है। यदि हम जानते है कि कोई पिंड एक निश्चित समय पर यहाँ है और उसी समय इसका वेग कितना है, तो हम यह बता सकते है कि वह कुछ समय पश्चात कहाँ होगा। अतः हम यह निष्कर्ष निकाल पाते हैं कि पिंड का स्थान तथा इसका वेग इसके प्रक्षेप पथ को निश्चित करते है। परन्तु इलेक्ट्रॉन जैसे उप-परमाणविक वस्तु के लिए, एक ही समय इसके स्थान तथा वेग को ऐच्छिक यथार्थता के साथ निश्चित करना सम्भव नहीं है। परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन के प्रक्षेप पथ को भी बताना संभव नहीं है। गतिमान सूक्ष्म कणों के एक ही साथ स्थान एवं वेग के निर्धारण की असम्भावना को सर्वप्रथम हेजेनवर्ग द्वारा 1927 में प्रदर्शित किया गया जो कि प्रकाश एवं पदार्थों के द्वैती प्रकृति के कारण हैं। इस सिद्धान्त को हेजेनवर्ग के अनिश्चितता सिद्धान्त के नाम से जाना जाता है।

अनिश्चितता सिद्धान्त आधुनिक विज्ञान का एक आधारभूत सिद्धांत है। आप आश्चर्यचकित हो सकते हैं क्योंकि यदि यह सिद्धांत निश्चित प्रेक्षप पथ के अस्तित्व का खण्डन करता है, तो यह कैसे सम्भव कि हम गेंद, कार, ग्रह इत्यादि के पथ की बात करें ? इस प्रश्न का उत्तर यह है कि अनिश्चितता सिद्धान्त का प्रभाव उपसूक्ष्मीय पिण्डो (sub-microscopic objects) के लिए महत्त्वपूर्ण है, बड़े पिण्डो के लिए यह नगण्य होता है। इसको निम्नलिखित उदाहरणों से प्रदर्शित किया जा सकता है।

उदाहरण 1.2

यदि किसी इलेक्ट्रॉन के स्थान में अनिश्चितता (Δx) का मान 100 pm हो (pm पिकोमीटर के लिए प्रयोग में लाया जाता है अर्थात् 10^{-12} m, 100 pm=10^{-10} m) तो इसके वेग में अनिश्चितता (Δv) की गणना कीजिए।

* 1000 kg के 100 km प्रति घंटे की गति से गतिमान कार का तरंग दैर्ध्य केवल 2.4×10^{-38} m होता है।

हल

$$\Delta x . \Delta p = \Delta x . m \Delta v = \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta v = \frac{h}{4 \pi m \Delta x}$$

अथवा
$$\Delta v = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}}{4 \times \frac{22}{7} \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^{-10}\text{m}}$$

अथवा
$$\Delta v = 5.7 \times 10^5 \text{ m/s}$$

यदि इलेक्ट्रॉन के वेग में इतनी अधिक अनिश्चितता है तो इसके वास्तविक वेग के बारे में बात करने का कोई औचित्य ही नहीं है तथा उसी क्षण पर इलेक्ट्रॉन के पथ की भी बात करना अर्थहीन है।

उदाहरण 1.3

क्रिकेट के एक गेंद (द्रव्यमान = 0.15 kg) के वेग से अनिश्चितता (Δ v) की गणना कीजिए यदि इसके स्थान में अनिश्चितता (Δ x) का मान 100 pm है।

हल

उदाहरण 1.2 के अनुसार, हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta v = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}}{4 \times \frac{22}{7} \times 0.15 \text{ kg} \times 10^{-10}\text{m}}$$

अथवा
$$\Delta v = 3.5 \times 10^{-24} \text{ m/s}$$

क्रिकेट की गेंद के वेग से तुलना करने पर, यह अनिश्चितता नगण्य हो जाती है। अत: हम एक ही क्षण पर क्रिकेट की गेंद के वेग एवं स्थान की बात कर सकते है। दूसरे शब्दों मे प्रक्षेप पथ की धारणा को क्रिकेट की गेंद पर लागू कर सकते हैं।

अनिश्चितता सिद्धान्त
हेज़ेनवर्ग का तर्क

आइए हम देखते हैं कि हेज़ेनवर्ग इलेक्ट्रॉन के स्थान के निर्धारण की समस्या को कैसे विश्लेषित किया जाए। इलेक्ट्रॉन का पता लगाने के लिए हम प्रकाश का प्रयोग करते हैं। यदि हम λ तरंग दैर्ध्य के प्रकाश का प्रयोग करें तो प्रकाशिकी (optics) के सिद्धांत से हम यह भी जानते है कि इलेक्ट्रॉन के स्थान का पता $\pm\lambda$ से अधिक दूरी में नहीं कर सकते। उससे यह प्रतीत होता है कि कोई भी व्यक्ति इलेक्ट्रॉन के स्थिति का पता उतना ही यथार्थता के साथ लगा सकता जितनी ही कम तरंग दैर्ध्य के प्रकाश का वह चुनाव करेगा। फिर भी, प्रकाश की द्वैती प्रकृति (dual nature) होती है। कण की धारणा (particle concept) के दृष्टिकोण से इलेक्ट्रॉनों के प्रेक्षण के लिए कम से कम एक फोटान का इलेक्ट्रॉन से संघट्ट आवश्यक होता है। दे ब्राग्ली समीकरण के अनुसार λ तरंग दैर्ध्य का प्रकाश संवेग $p=mv=h/\lambda$ वाले फोटान के

संगत है। यदि हम इलेक्ट्रॉन के स्थान को यथार्थता के साथ निर्धारित करने के लिए λ का कम से कम मान चुनते हैं तो फोटान का संवेग (p) अधिक हो जाएगा। इस संवेग का अज्ञात मान संघट्ट के समय इलेक्ट्रॉन के पास स्थानान्तरित हो जाएगा। यह इलेक्ट्रॉन के वेग को अज्ञात से बदल देगा। हम इन विक्षोभों को कम मान के p वाले फोटानों को चुनकर कम कर सकते हैं। परन्तु दे ब्राग्ली समीकरण से यह प्रदर्शित है कि λ को अब अधिक होना चाहिए। इसका अर्थ स्थिति का कम यथार्थता से निर्धारण हुआ।

इस परिस्थिति का अधिक विस्तृत विश्लेषण यह प्रदर्शित करता है कि यदि स्थान तथा संवेग मे अनिश्चितताएं (अर्थात अशुद्धता) क्रमशः Δx तथा Δp हों, तो उनका गुणनफल कभी भी प्लैंक नियंमाक h को 4π से विभाजित करने पर जो प्राप्त होता है, उससे कम नहीं हो सकता, अर्थात,

$$\Delta x.\ \Delta p \geqslant \frac{h}{4\pi}$$

$\geqslant$ चिन्ह प्रदर्शित करता है कि Δx तथा Δp का गुणनफल $\frac{h}{4\pi}$ से अधिक अथवा समान तो हो सकता परंतु यह कभी भी कम नहीं हो सकता है। यदि Δx कम होता है तो Δp बढ़ जाता है तथा इसका विपरीत भी होता है। क्योंकि Δp, $m\Delta v$ के बराबर होता है, इसलिए उपरोक्त समीकरण यह कहने के समान है कि स्थान एवं वेग एच्छिक शुद्धता तक एक ही क्षण पर ज्ञात नही किए जा सकते हैं जैसा कि इस खण्ड के प्रारम्भ में कहा गया है।

1.2 कक्षक एवं क्वाण्टम संख्याएँ (Orbital and Quantum Number)

गति के नियमों का सर्वप्रथम सूत्र आइजक न्यूटन ने लिया। इसको चिरप्रतिष्ठित यांत्रिकी (classical mechanics) के नाम से जाना जाता है। इसका विकास सत्रहवीं शताब्दी में हुआ। न्यूटन का सुप्रसिद्ध समीकरण $F = ma$, इस सिद्धात का केन्द्र है। यह कण के समान व्यवहार करने वाले गतिमान पिण्डों पर सफल रूप से लागू होता है। जब न्यूटन के समीकरण को विशिष्ट परिस्थितियों (उदाहरणार्थ, हमारे सौर्यमडल) में लागू करते हैं तो समीकरण का हल निकायों के गतिक व्यवहारों (उदाहरणार्थ, विभिन्न समयों पर ग्रहों के स्थान) के बारे में पूर्ण जानकारी देता हैं। हम चिरप्रतिष्ठित यात्रिकी के यथार्थता में विश्वास करते है क्योंकि ऐसे सभी अनुप्रयोग में प्रायोगिक प्रेक्षणों से भली-भांति मेल खाते हैं।

फिर भी चिरप्रतिष्ठित यांत्रिकी (classical mechanics) इलेक्ट्रॉनों के व्यवहारों का पूर्णरूपेण वर्णन करने में असफल है। ऐसा इस तथ्य के कारण होता है कि इलेक्ट्रॉनों की व्याख्या के लिए अनिश्चितता सिद्धांत को भी ध्यान में रखना पड़ता है यह सिद्धान्त न्यूटन समीकरण में उपेक्षित है। इस सिद्धात को ध्यान मे रखते हुए विकसित किया गया दूसरा सिद्धात 1920 में दिया गया। इसको क्वाण्टम यांत्रिकी (quantum mechanics) के नाम से जाना जाता है। इस सिद्धान्त के क्रेन्द्रीय समीकरण को आस्ट्रियन वैज्ञानिक इरविन श्रोडिंगर ने प्रस्तावित किया जिसके लिए उनको नावेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया। इस समीकरण को उनके सम्मान में श्रोडिंगर समीकरण (Schrodinger equation) के नाम से जाना जाता है। जब श्रोडिंगर समीकरण का हल एक विशिष्ट स्थिति (उदाहरणार्थ, हाइड्रोजन परमाणु के इलेक्ट्रॉन) के लिए किया जाता है तब यह निकाय के मापन योग्य सभी गुणों के बारे में पूर्णरूपेण जानकारी (जैसे हाइड्रोजन परमाणु द्वारा उत्सर्जित/अवशोषित विकिरण की आवृत्ति) देता है। चूकि श्रोडिंगर समीकरण के हल को तरंग फलन (wave function) (संकेत Ψ) कहते हैं, अत: साधारण तौरपर यह कहा जाता है कि **निकाय के तरंग फलन में उसकी सभी सूचनाएं होती हैं।** इस प्रकार किसी समस्या पर क्वाण्टम यांत्रिकी सिद्धांत को निम्न प्रकार लागू किया जाता हैं :

(अ) तरंग फलन Ψ प्राप्त करने हेतु किसी समस्या के लिए श्रोडिंगर समीकरण हल करना,

(ब) तरंग फलन से प्रेक्षण योग्य व्यवहारों की गणना करना।

हम क्वाण्टम यांत्रिकी सिद्धांत के यथार्थता में विश्वास रखते हैं क्योकि यह प्रायोगिक प्रेक्षणों से मेल खाता है। विशेषकर श्रोडिंगर समीकरण के आधार पर प्राप्त परिणाम परमाणुओं तथा अणुओं की संरचना के बारे में प्रायोगिक सूचनाओं से मेल खाता हैं। क्वाण्टम यान्त्रिकी सिद्धांत की विस्तृत व्याख्या अग्रिम कक्षाओं मे ही सम्भव है, क्योंकि गणितीय रूप से यह जटिल है। फिर भी, हम यहाँ उपयुक्त गणितीय परिणामों पर आधारित हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन के व्यवहार के गुणात्मक लक्षणों का वर्णन करेंगे।

जब एक हाइड्रोजन परमाणु के लिए श्रोडिंगर समीकरण का हल किया जाता है, तो कई परिणाम (अर्थात् तरंग फलन) प्राप्त होते हैं। प्रत्येक तरंग फलन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की सम्भव अवस्था (possible state) का वर्णन करता है। प्रत्येक अवस्था को हाइड्रोजन परमाणु के बोर मॉडल में इलेक्ट्रॉन कक्षक का प्रतिरूप (analogue) मान सकते है। यद्यपि एक क्वाण्टम अवस्था (quantum state) में (जैसा कि तरंग फलन के आधार पर वर्णन किया गया है) तथा एक बोर कक्षा में कुछ समानताएँ हैं तथापि उनमें एक महत्वपूर्ण असमानता भी है। प्रत्येक कक्षा इलेक्ट्रॉन के स्थान तथा वेग के बारे में यथार्थ सूचना देती है लेकिन तरंग फलन ऐसी यथार्थ सूचना नहीं देता। इसके अतिरिक्त किसी विशेष अवस्था* के लिए तरंग फलन का वर्ग उस अवस्था विशेष में नाभिक के गिर्द दिक स्थान के विभिन्न भागों में इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की सभावना का माप है। किसी परमाणु अथवा अणु में इलेक्ट्रॉन के तरंग फलन को कक्षक तरंग फलन (orbital wave function) कहते हैं। क्योंकि तरंग फलन कक्ष के प्राचीन धारणा का क्वाण्टम रूप है इसलिए इस तथ्य पर जोर देने के लिए उन्हे साधारणतया: कक्षक (orbital) ही कहा जाता है।

परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन कक्षक परमाण्विक कक्षक (atomic orbital) हैं, जबकि अणुओं में ये आण्विक कक्षक (molecular orbital) कहलाते है। यह बताता है कि किसी कक्षक विशेष के लिए इलेक्ट्रॉन की स्थिर ऊर्जा होती है यह परमाणु के लिए प्रत्येक अवस्था के लिए सत्य होता है चाहे वह परमाणु में हो अथवा अणु में। परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग (angular momentum) निश्चित होता है। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन सगन ऊर्जा तथा कोणीय संवेग के द्वारा निर्दिष्ट किए जाते हैं।

ये ऊर्जाएँ कोणीय संवेग* एक से दूसरे कक्षक तक सतत रूप में परिवर्तित नहीं होते अपितु ये क्वाण्टीकृत (quantised) होते हैं (अर्थात् इनके केवल निश्चित विशिष्ट मान होते हैं।) क्वाण्टीकृत मान क्वाण्टम सख्याओं (quantum numbers) के पदों में भी व्यक्त किए जा सकते हैं कक्षकों के निर्दिष्टीकरण में क्वाण्टम संख्याओं का भी प्रयोग कर सकते हैं। इन तथ्यो को अच्छी तरह से समझने के लिए, फिर से हाइड्रोजन परमाणु पर विचार करते हैं जो सभी परमाणुओं मे सरलतम तथा केवल एक इलेक्ट्रॉन वाला है।

हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन का क्वाण्टीकृत ऊर्जा का मान, निम्नलिखित होता है।

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2}$$

जहाँ m इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान है, e इसका आवेश, h प्लैंक नियतांक और n मुख्य क्वाण्टम संख्या है। यदि इलेक्ट्रॉन धनावेशित नाभिक से पर्याप्त दूरी पर हों, तो उनके बीच कोई अन्योन्य क्रिया नहीं होती है। इसलिए इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा शून्य होती है। उपरोक्त स्थिति की इस स्थिति से तुलना करने पर यह पाया

* क्वाण्टम यांत्रिकी के अनुसार यदि Ψ तरंग फलन है, तो Ψ^2 प्रायिकता का माप है।

जाता है कि सूत्र मे हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा ऋणात्मक (अर्थात् शून्य से कम) होती है। ऋण चिन्ह यह प्रदर्शित करता है कि हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन नाभिक प्रोट्रान से बंधा होता है अर्थात् एक हाइड्रोजन परमाणु एक स्थायी सत्ता (entity) है।

E_n के लिए समीकरण के अनुसार ऊर्जा का सबसे अधिक ऋणात्मक मान (अर्थात् अधिकतम स्थायित्व) उस स्थिति में होता है जब n का सबसे कम अनुमेय मान 1 होता है। इस प्रकार, $n = 1$ हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की सबसे कम ऊर्जा अवस्था, E_1, होती है। यह अवस्था परमाणु में इलेक्ट्रॉन की निम्नतम अवस्था (ground state) कहलाती है। यदि m, e और h के ज्ञात मानों को समीकरण में प्रतिस्थापित किया जाए तो निम्नतम अवस्था की ऊर्जा 2.17×10^{-18} जूल प्रति परमाणु या 1.312×10^6 जूल/मोल प्राप्त होती है। यदि 1.312×10^6 जूल/मोल ऊर्जा हाइड्रोजन परमाणु को दी जाए तो क्या होगा ? हाइड्रोजन परमाणु से इलेक्ट्रॉन निकल जाएगा अर्थात् प्रोटॉन से इलेक्ट्रॉन दूर हो जाएगा। यह स्थिति हाइड्रोजन परमाणु के आयनीकरण के सगत होती है। इसलिए, आयनन ऊर्जा (Ionisation energy) परमाणु में इलेक्ट्रॉन को प्रोटॉन के प्रभाव से दूर हटाने के लिए आवश्यक ऊर्जा है। हाइड्रोजन परमाणु के लिए इस ऊर्जा का मान $+ 1.312 \times 10^6$ जूल मोल$^{-1}$ होता है, यह प्रयोग द्वारा सिद्ध हो चुका है। आयनन ऊर्जा के धनात्मक चिन्ह पर ध्यान दें। धनात्मक चिन्ह का तात्पर्य है कि हाइड्रोजन परमाणु को इतनी ऊर्जा देना होगा।

आइए हम क्वाण्टम संख्या $n = 2$ के लिए इलेक्ट्रॉन ऊर्जा की गणना करें। E_n का सूत्र यह प्रदर्शित करता है कि इसका मान $(-1.312 \times 10^6/4)$ जूल प्रति मोल अथवा -3.28×10^5 जूल प्रति मोल है। यहाँ ऋणात्मक मान का कम होना यह इंगित करता है कि निम्नतम अवस्था की तुलना में इस अवस्था में परमाणु कम स्थायी होगा। यह n के अन्य ऊँचे मानों पर भी लागू होता है।

n की 1 से अधिक मान वाली अवस्थाऐं हाइड्रोजन परमाणु की उत्तेजित अवस्थाएँ (excited states) कहलाती हैं। एक इलेक्ट्रॉन निम्नतम अवस्था से इन सभी के किसी एक अवस्था पर संक्रमण (transition) कर सकता है, यदि उत्तेजन ऊर्जा के बराबर उपयुक्त ऊर्जा दी जाए। मान लें कि हम $n = 1$ अवस्था (निम्नतम अवस्था) से $n = 2$ अवस्था (प्रथम उत्तेजित अवस्था) में इलेक्ट्रॉन को उत्तेजित करना चाहते हैं तो दोनों अवस्थाओ के बीच ऊर्जा का अन्तर है (Δ E) निम्न प्रकार हैं :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -3.28 \times 10^5 \text{ जूल प्रति मोल} - (-13.12 \times 10^{-5} \text{ जूल प्रति मोल})$$
$$= +9.84 \times 10^5 \text{ जूल प्रति मोल}$$

अर्थात् यदि हाइड्रोजन परमाणु के निम्नतम अवस्था मे $+9.84 \times 10^5$ जूल प्रति मोल ऊर्जा दी जाए तो परमाणु में इलेक्ट्रॉन $n = 1$ से $n = 2$ अवस्था* में संक्रमण कर सकता है।

किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन की विभिन्न ऊर्जा अवस्थाएँ सामान्य रूप से उनकी ऊर्जा स्तर कहलाती हैं। (हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा क्वाण्टीकृत है।) इस कथन का अर्थ E_n के समीकरण से स्पष्ट हो जाता है क्योंकि वह केवल विशिष्ट मान ही निश्चित करता है उदाहरणार्थ—

-13.12×10^5 जूल प्रति मोल जब $n = 1$,

-3.28×10^5 जूल प्रति मोल जब $n = 2$,

-1.46×10^5 जूल प्रति मोल जब $n = 3$, इत्यादि

---

*कुछ संक्रमण जिनको वर्जित संक्रमण कहा जाता है, तब भी नहीं घटित होते हैं, जबकि ऊर्जा की पर्याप्त मात्रा दी जाती है। यह प्रकरण इस पुस्तक की सीमा से परे है।

ऊर्जा के अन्य मान सम्भव नहीं हैं। ऊर्जा का क्वाण्टीकरण सभी परमाणुओ एवं अणुओ मे प्रेक्षित है। फिर भी, कई इलेक्ट्रॉन वाले परमाणु तथा अणुओं में ऊर्जा स्तरो के व्यंजक जटिल हैं और ये उतनी यथार्थता से ज्ञात नहीं हैं जितनी हाइड्रोजन परमाणु के लिए ज्ञात हैं।

E_n के लिए समीकरण मे, दायीं तरफ के n के अलावा सभी पद नियतांक है। हम इस समीकरण को निम्न प्रकार पुन: लिख सकते हैं।

$$E_n = \frac{R}{n^2}$$

जहाँ

$$R = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}$$

R का मान -1.312×10^6 जूल प्रति मोल ज्ञात किया गया है। जैसा कि पहले कहा गया है कि परिवर्ती n का मान केवल पूर्णांक ही हो सकता है इसलिए n के दिए गए सभी मानो के लिए, ऊर्जा E_n स्थिर होती है। उदाहरणार्थ, यदि हमसे कहा जाए कि हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन $n = 10$ ऊर्जा स्तर में है, तो हम तुरंत जानते हैं कि इसकी ऊर्जा अवश्य रूप में $\frac{R}{(10)^2}$ या -1.312×10^4 जूल प्रति मोल होगी। क्वाण्टम संख्या n जो इलेक्ट्रॉन के ऊर्जा के मान को निर्दिष्ट करता है, मुख्य क्वाण्टम संख्या (principal quantum number) कहलाता है।

जैसा कि पहले कहा जा चुका है हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग भी होता है। यह भी क्वाण्टीकृत मान होता है। कोणीय सवेग का क्वाण्टीकृत मान दूसरे क्वाण्टम सख्या से निर्देशित किया जा सकता है। जिसको l से प्रदर्शित करते है और इन्हें कोणीय सवेग क्वाण्टम संख्या (angular momentum quantum number) कहते हैं। l के भी अनुमेय मान धनात्मक और पूर्णांक ही होते हैं। वे 0, 1, 2, इत्यादि, $(n - 1)$ तक होते हैं। l के मान के संदर्भ में दो बातें ध्यान देने योग्य है, (i) l का मान n के विपरीत, शून्य भी हो सकता है, (ii) n का मान अनन्त तक कोई भी पूर्णांक हो सकता है जबकि l के पूर्णांक n के मान से ही निर्धारित किए जाते हैं। और ये केवल $n - 1$ तक हो सकते हैं। इस प्रकार यदि $n = 6$ हो तो l के मान केवल 0, 1, 2, 3, 4 और 5 हो सकते हैं। 5 के आगे पूर्णांक मान तब तक अनुमेय नहीं है, जब तक n का मान 6 है।

कोणीय संवेग युक्त इलेक्ट्रॉन चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न कर सकता है। प्रेक्षित चुम्बकत्व, क्वाण्टीकृत प्रकृति को प्रदर्शित करता है और इसको हम तीसरे क्वाण्टम सख्या, जिसको चुम्बकीय क्वाण्टम संख्या कहते हैं m से प्रदर्शित किया जाता है। चुम्बकत्व कोणीय संवेग के कारण होता है, इसलिए m के मान l के मान पर निर्भर करते हैं। यह पाया जाता है कि दिए गए प्रत्येक l के मान के लिए m के $2l+1$ अनुमेय समाकलित मान हैं जो $-l$ से $+l$ तक शून्य मिला कर होते हैं। उदाहरणार्थ यदि $l = 3$ है तब m के $(2\,l+1)$ या 7, सम्भव मान $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ होंगे।

कक्षकीय कोणीय सवेग के कारण चुम्बकीय प्रभाव से अलग एक इलेक्ट्रॉन के पास दूसरा महत्वपूर्ण चुम्बकीय गुण होता है जिसको स्पिन कहा जाता हैं। यह गुण भी क्वाण्टीकृत है। इसका वर्णन एक चौथे क्वाण्टम संख्या, s जिसको स्पिन क्वाण्टम संख्या कहते हैं, से होता हैं। इसके केवल दो ही अनुमेय मान $+ 1/2$ और $- 1/2$ हैं।

संक्षेप में, एक परमाणु मे इलेक्ट्रॉन की गति चार क्वाण्टम संख्याओ n, l, m तथा s से निर्धारित होती है। इनकी सीमाएँ निम्नलिखित हैं।

$n = 1, 2, 2, 3, \ldots\ldots\ldots\ldots \infty$ तक; (केवल धन पूर्णांक)

$l = 0, 1, 2, \ldots\ldots\ldots\ldots (n-1)$ तक; (शून्य एव धन पूर्णांक)

$m = -l(-l+1), \ldots\ldots, 0, \ldots\ldots\ldots, (l-1), l,$ ($2l + 1$ मान)

$s = +1/2$ या $-½$ (केवल दो मान)

हाइड्रोजन परमाणु मे इलेक्ट्रॉन ऊर्जा स्तर मुख्य क्वाण्टम सख्या के पदों में दी जाती है, लेकिन दूसरे सभी परमाणुओं (जिनमें एक से अधिक इलेक्ट्रान होते है) ऊर्जा स्तर n तथा l के सामूहिक मान से निर्धारित किया जाता है।

n, l, तथा m के प्रत्येक अनुमेय संयोजन किसी परमाणु में एक इलेक्ट्रॉन की सम्भव अवस्था को परिभाषित करते हैं। इस अवस्था के संगत तरंग फलन या कक्षक तीन क्वाण्टम संख्याओं n, l, और m से प्रदर्शित किए जाते हैं। n का मान पहले दिया जाता है इसके बाद s, p, d अथवा f जो कि $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$, और $l = 3$, मानों को विशेषित करते हैं, से निर्दिष्ट किया जाता है। $l = 1$ (अर्थात् p कक्षक) के लिए m के सम्भव तीन मान p_x, p_y और p_z से प्रदर्शित किए जाते हैं। $l = 2$ (अर्थात d कक्षक) के लिए, m की पाँच सम्भावनाएं d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} d_{zx} और d_{yz} द्वारा इंगित की जाती हैं। पादाक्षरो (subscript) के महत्व की पूर्ण व्याख्या ऊंची कक्षाओं में ही दी जा सकती है। प्रत्येक कक्षक विपरीत स्पिन क्वाण्टम संख्या के दो इलेक्ट्रॉन रख सकते हैं। यह आवश्यकता पाउली के अपवर्जन सिद्धान्त, जिसके अनुसार परमाणु में दो इलेक्ट्रॉन चारों क्वाण्टम सख्याओं के समान सेट वाले नहीं हो सकते, के कारण पड़ती है।

1.3 कक्षकों की आकृति (Shapes of Orbitals)

हम देख चुके हैं कि पद "कक्षक" 'कक्षक तरंग फलन' का संक्षिप्त रूप है। हम यह भी देख चुके हैं कि एक कक्षक, कक्षा की अवधारणा का क्वाण्टम संस्करण है। एक कक्षा को स्पष्ट करना आसान है। एक कक्षक को हम कैसे स्पष्ट करते हैं ?

किसी गणितीय फलन (एक एकल प्रतिवर्ती) का चित्रण एक आरेख खींच कर किया जाता है जो यह प्रदर्शित करता है कि फलन का मान किसी प्रतिवर्ती के सापेक्ष कैसे बदलता हैं। उदाहरणार्थ, निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिए गए फलन $f(x)$

$$f(x) = x^2 \ \infty \leq x \leq \infty$$

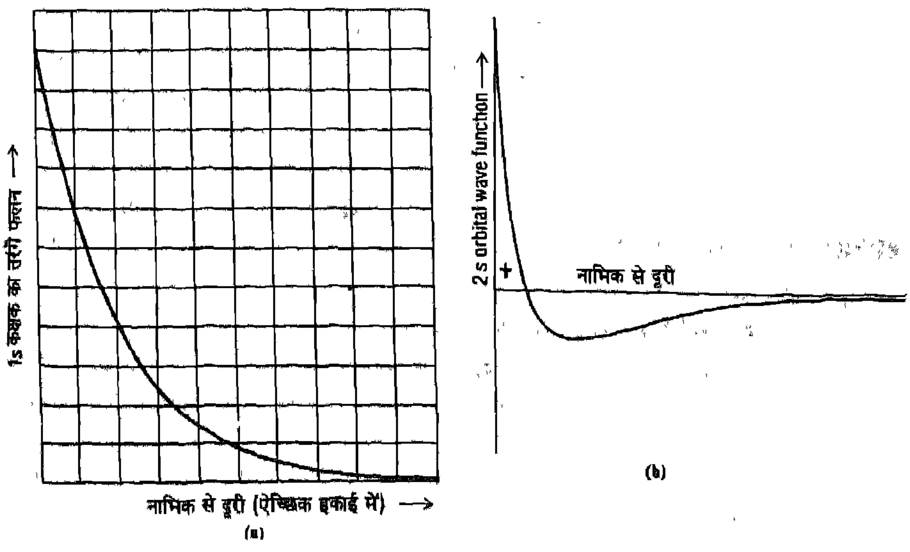
को इसका आरेख खींचकर एक पैराबोला के रूप में चित्रित कर सकते हैं। सभी हाइड्रोजन परमाणु के कक्षकीय तरंग फलन (जो चरघातांकी फलन (exponential function) और त्रिकोणीयमितीय फलन (trigonometric function) का गुणनफल होता है) को साधारणतया उनके आरेख से चित्रित किया जा सकता है। हालाँकि, वहाँ भी एक कठिनाई है।

कक्षकीय फलन तीन प्रतिवर्तियों पर निर्भर करता है, जैसे एक दूरी प्रतिवर्ती और दो कोण प्रतिवर्ती। यह सम्भव नहीं हैं कि एक ही चित्र में इस परिवर्तन को दर्शाया जा सके क्योंकि हम कागज के टुकड़े पर केवल द्विविमीय चित्र (two dimensional figure) ही खींच सकते हैं। हम अलग-अलग आरेख खीचकर इस समस्या का हल पाते हैं (i) दूरी परिवर्तन के लिए और (ii) कोणीय परिवर्तन के लिए। दो प्रकार के आरेख चित्र 1.2 में प्रदर्शित हैं। निम्नलिखित बातों पर ध्यान देना चाहिए।

1. s कक्षक (s orbital) कोण के साथ परिवर्तित नहीं होता है, इसलिए सभी s कक्षक गोलीय सममित (spherically symmetrical) होते है। परन्तु p कक्षक (और l के उच्च मान

वाले कक्षक) की कोणीय निर्भरता होती है। अर्थात् ये कक्षक निश्चित दिशाओं के अनुगत होते हैं।

2. कुछ चित्रों में धनात्मक एवं ऋणात्मक चिन्हों को प्रदर्शित किया गया है। ये बीजगणितीय चित्रों (algebraic sign) को प्रदर्शित करते हैं। यह इस तथ्य पर निर्भर करता है कि एक विशिष्ट स्थान* में कक्षकीय तरंग फलन का मान धनात्मक है अथवा ऋणात्मक। धनात्मक एव ऋणात्मक चिन्हो का धनावेश अथवा ऋणावेश से कोई संबंध नहीं है।



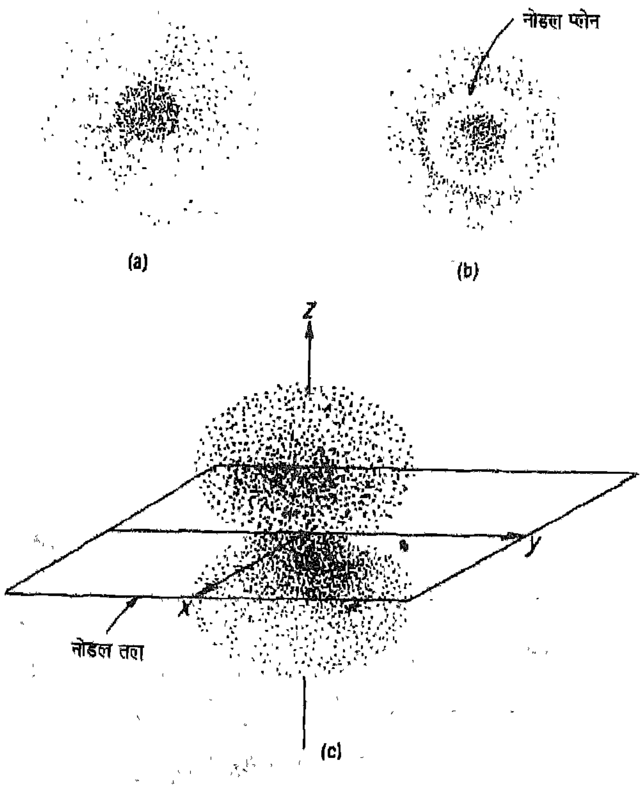
चित्र 1.2 (a) नाभिक से दूरी के साथ साथ *s* कक्षक के तरंग फलन में परिवर्तन। ध्यान दें कि नाभिक का स्थान मूल बिन्दु तथा x व y अक्षों के पैमाने पर ऐच्छिक इकाइयों में निर्धारित किया गया है। किसी दूरी पर तरंग फलन के मान का वर्ग उस दूरी पर इलेक्ट्रान के स्थान की प्रायिकता का माप है। (b) नाभिक से दूरी के साथ साथ 2*s* कक्षक के तरंग फलन में परिवर्तन। प्रत्येक स्थान पर। *s* तरंग फलन धनात्मक है जबकि 2*s* तरंग फलन दूरी पर निर्भर करते हुये धनात्मक अथवा ऋणात्मक हो सकता है। ध्यान दें कि चिन्ह केवल तरंगफलन के चिन्ह को संबोधित करते हैं तथा उनका आवेश से किसी भी प्रकार का संबंध नहीं है। यह भी ध्यान दें कि प्रायिकता फलन (ψ^2) प्रत्येक जगह पर सर्वदा धनात्मक होता है।

---

* उदाहरणार्थ, फलन $f(x) = x$ तब धनात्मक होता है जब $x>0$ तथा ऋणात्मक तब होता है जब $x<0$ परन्तु फलन $f(x) = x^2$ सदैव धनात्मक होता है।

क्वाण्टम यांत्रिकी के नियमों के अनुसार तरंग फलन (ψ) के अकेले मान का कोई भौतिक अर्थ नहीं है। यह तरग फलन का वर्ग, ψ^2 है, जिसका फिर भी, भौतिक अर्थ है। ψ^2 प्राययिकता (सम्भ क्योंकि ψ^2 का मान ऋणात्मक नहीं हो सकता है।

ψ^2 के आरेखों की व्याख्या से यह सोचना कि इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर ऋणावेशी बादल के रूप में फैले होते है, एक आसान तरीका है। किसी बिंदु पर ψ^2 का मान उस स्थान पर आवेश अभ्र के घनत्व को प्रदर्शित करता है चूंकि ψ^2 एक समान नहीं होता इसलिए आवेश अभ्र का घनत्व भी एक समान नहीं होता है, बादल का घनत्व कुछ भागों मे अधिक होता है और दूसरे भागो मे कम होता है यदि हम आवेश अभ्र को बिंदुओं के सग्रह से व्यक्त करें ताकि किसी भाग में बिंदुओं का घनत्व आवेश अभ्र का उस भाग मे घनत्व प्रदर्शित करता है तो हमें चित्र 1.3 मिलता है। अब विभिन्न चित्रो को अलग-अलग समझते हैं।



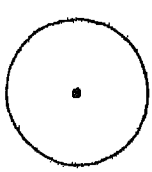
चित्र 1.3 विभिन्न कक्षकों के प्राययिकता में परिवर्तन आवेश अभ्र के घनत्व के परिवर्तन के रूप में प्रदर्शित है। तीन चित्र (a) *s* कक्षक (b) 2*s* कक्षक (c) 2*p* कक्षकों को सम्बोधित करते हैं।

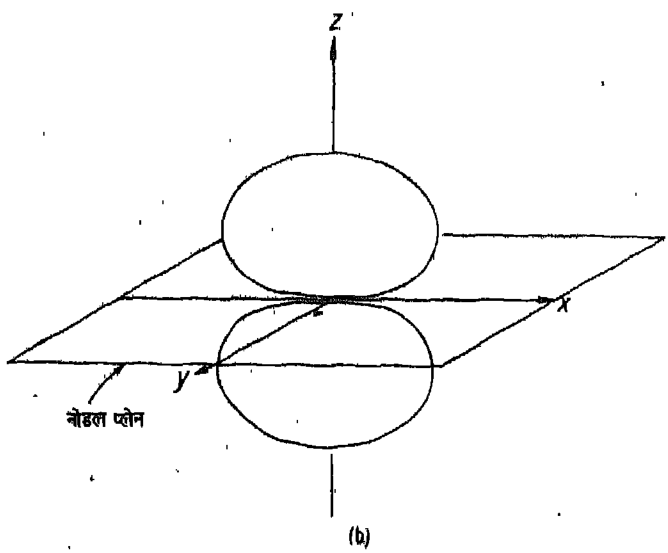
1 *s* कक्षक : आवेश अभ्र का घनत्व नाभिक के पास सबसे अधिक होता है और दूरी बढ़ने के साथ यह घटता है घनत्व (एक दूरी विशेष पर) सभी दिशाओं में एक समान होता है अर्थात 1 *s* कक्षक गोलीय सममित में होता है।

2 *s* कक्षक : इसमें भी नाभिक के पास घनत्व अधिकतम होता है, और अधिक दूरी पर बहुत कम होता है, बीच में, घनत्व शून्य हो जाता है अर्थात् इन भागों में इलेक्ट्रॉन नहीं पाया जाता है। 2 *s* कक्षक भी गोलीय सममित* में होता हैं।

2 *p* कक्षक : 2 *p* कक्षकें विभिन्न आकार के होते हैं क्योंकि वे सममित में नहीं होते बल्कि एक विशिष्ट दिशा के अनुगत सांद्रित होते हैं। तीन 2 *p* कक्षकें समान आकार के होते हैं लेकिन उनकी दिशाएँ भिन्न-भिन्न होती हैं। ये दिशाएँ एक दूसरे के लम्बवत होती हैं चूंकि ये दिशाएँ x, y, z अक्षों के समान चुनी जा सकती हैं इसलिए इन अक्षों के अनुगत p कक्षकें क्रमशः p_x, p_y तथा p_z से प्रदर्शित किए जाते हैं।

आवेश अभ्र (charge cloud) आरेख यह प्रदर्शित करते हैं कि कक्षकों की स्पष्ट परिसीमा नहीं होती। एसा इस तथ्य के कारण होता है कि दूरी के साथ इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्राययिकता घटती है परंतु यह शून्य नहीं होती है। स्पष्ट रूप से इसका अर्थ यह होता है कि किसी परमाणु का निश्चित आकार नहीं होता है फिर भी सम्भव एक परिसीमित सतह खींचना है जो कि इलेक्ट्रॉन के स्थान की प्राथमिकता का 99% परिबद्ध (कथित रूप से) करता है। इस प्रकार के आरेख चित्र 1.4 में देखिए जो बहुत ही सामान्य हैं क्योंकि इनको खींचना आसान हैं।





चित्र 1.4 (a) 1*s* कक्षक तथा 2*p* कक्षकों में से किसी एक कक्षक का परिसीमा पृष्ठ

---

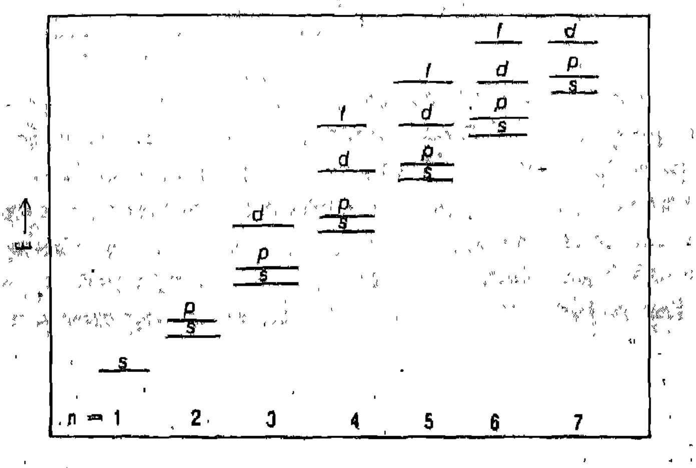
* सभी *s* कक्षक गोलीय सममित में होते हैं क्योंकि किसी कक्षक की कोणीय सममित केवल *l* क्वाण्टम संख्या पर निर्भर करती हैं यह *n* क्वाण्टम संख्या पर निर्भर नहीं करती है।

1.4 तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (electronic configuration of elements)

आप पहले से ही आफबाऊ सिद्धांत (aufbau principle) का प्रयोग कर परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखने से परिचित है (ग्यारहवी कक्षा की पुस्तक देखिए)। चूंकि वहाँ विभिन्न कक्षकों का विस्तृत रूप मे वर्णन किया गया है, इसलिए यहाँ हम इस प्रकरण के अतिरिक्त और लक्षणों को समझने के लिए फिर से विचार करेंगे।

कक्षकों को वर्गों द्वारा व्यक्त करना सुविधाजनक है जैसा कि हम ग्यारहवीं कक्षा में किए थे। एक खाली वर्ग का तात्पर्य ऐसे कक्षक से है, जिसमें कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता। किसी कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन को वर्ग में एक तीर खींचकर प्रदर्शित करते है। इलेक्ट्रॉनों के एक युग्म को विपरीत दिशाओं के सिरों वाले तीरों के युग्म से प्रदर्शित करेंगे। तीर का सिर (अर्थात् ↑) इलेक्ट्रॉन स्पिन के ऊपर या नीचे की दिशा को व्यक्त करते हैं। कक्षकों की ऊर्जा क्रम के लिए, हम चित्र 1.5 का प्रयोग करेंगे। कक्षकों के भरने के क्रम को भी निम्नलिखित दो नियमों से प्राप्त किया जा सकता है।

1. कक्षकें $(n + l)$ के बढ़ते हुए क्रम में भरे जाते हैं इसका अर्थ यह हुआ कि $3d$ और $4s$ में से $4s(n + l = 4 + 0 = 4)$. $3d(n + l = 3 + 2 = 5)$ से पहले भरेगा।
2. यदि दो कक्षकों का $(n + l)$ समान हो, तो n के कम मान वाला कक्षक पहले भरेगा। इस प्रकार, $2p\cdot(n + l = 2 + 1 = 3$ तथा $3s$ $(n + l = 3 + 0 = 3)$ में $2p$. $3s$ से पहले भरेगा।



चित्र 1.5 परमाणुओं में विभिन्न कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जाएं

आइए हम इन विचारों का प्रयोग विभिन्न परमाणुओं का इलेक्ट्रानिक विन्यास प्राप्त करने के लिए उपयोग करें। कक्षकों, $H(1s^1)$, $He(1s^2)$, $Li(1s^2, 2s^1)$ और $Be(1s^2, 2s^2)$ के विन्यास निम्न प्रकार दिए जाते हैं।

	1s	2s	2p (x)	2p (y)	2p (z)
H $1s^1$	↑				
He $1s^2$	↑↓				
Li $1s^2\ 2s^1$	↑↓	↑			
Be $1s^2\ 2s^2$	↑↓	↑↓			

बोरान परमाणु के लिए पाँचवा इलेक्ट्रान समान ऊर्जा वाले तीन 2p कक्षकों में से किसी एक मे ऊपर नीचे की दिशा के स्पिन के साथ रखा जाता है। 2px कक्षक में ऊपर दिशा के स्पिन के साथ में रखते हैं।

	1s	2s	2p (x)	2p (y)	2p (z)
B $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1$	↑↓	↑↓	↑		

दूसरे तत्व कार्बन के परमाणुओं से एक नया लक्षण प्रारम्भ होता है। हम छठा इलेक्ट्रॉन कहाँ रखें ? यदि हम इसे $2p_x$ में रखते हैं तो दिक् स्थान के उसी भाग में इलेक्ट्रॉनो का युग्म हो जाएगा। लेकिन यदि हम इनको $2p_y$ या $2p_z$ में रखते हैं तो दो इलेक्ट्रॉन दिक स्थानों के भिन्न-भिन्न भागों को ग्रहण करेंगे। (चित्र 1.4 से यह स्पष्ट है कि p_x, p_y और p_z दिक स्थान में तीन भिन्न दिशाओं के अनुदिश होंगे।) चूंकि इलेक्ट्रॉन एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते है, इसलिए उस स्थिति में स्थायित्व अधिकतम होगा, यदि वे प्रतिकर्षण कम करने के लिए विभिन्न कक्षकों में प्रवेश करें। अतः हम छठें इलेक्ट्रॉन $2p_y$ कक्षक में रखते हैं। स्पिन की दिशा का ऊपर का नीचे होना इतना महत्वपूर्ण नहीं है। अतः उन्हीं कारणों से उनका वर्णन यहां नहीं दिया जाएगा। स्पिनों की समानान्तर व्यवस्था में असमानान्तर व्यवस्था की तुलना में परमाणु की ऊर्जा निम्न होगी। इसका अर्थ यह हुआ कि $2p_y$ कक्षक में इलेक्ट्रॉन का तीर अवश्य रूप से ऊपर की दिशा में होगा (जो कि $2p_x$ इलेक्ट्रॉन विन्यास के समानान्तर होता है) इस प्रकार कार्बन परमाणु का इलेक्ट्रॉन विन्यास निम्न प्रकार होता है :

	1s	2s	2p (x)	2p (y)	2p (z)
C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$	↑↓	↑↓	↑	↑	

यहाँ पर हम दो अतिरिक्त नियमों की व्याख्या करते हैं जिनको हुण्ड के नियम (Hund's rule) के नाम से जाना जाता है। ये नियम कार्बन परमाणु के समान स्थितियों को समझने में उपयोगी हैं।

1. समान ऊर्जा वाले खाली कक्षकों के समूह (जैसा कि ऊपर $2p_x$, $2p_y$ तथा $2p_z$ है) में सर्वप्रथम एक-एक इलेक्ट्रॉन अकेले ही विभिन्न कक्षकों में भरते हैं। इस नियम का आधार यह है कि इलेक्ट्रॉनों का इस तरह भरना प्रतिकर्षण बल को कम करता है और इसलिए परमाणु का अधिक स्थायित्व होता है (न्यूनतम ऊर्जा विन्यास)।
2. जब इलेक्ट्रॉनों को समान ऊर्जा वाले विभिन्न कक्षकों मे रखा जाता है तो उनके स्पिन समानान्तर होने चाहिए। इस नियम का आधार इलेक्ट्रॉनों के घूर्णन से उत्पन्न चुम्बकीय प्रभाव होता है।

इन नियमों का प्रयोग यह प्रदर्शित करता है कि नाइट्रोजन परमाणु का विन्यास निम्न होगा।

N $1s^2 2s^2 2p^3$

1s	2s	2p (x)	2p (y)	2p (z)
↑↓	↑↓	↑	↑	↑

अगला इलेक्ट्रॉन एक-एक इलेक्ट्रॉन वाले कक्षकों में से किसी एक में रखा जाता है क्योंकि दूसरा कक्षक, 3*s* अधिक ऊर्जा वाला है। इसके अतिरिक्त या पाउली सिद्धांत के अनुसार अर्द्ध पूरित कक्षकों में जाने वाले इलेक्ट्रॉन की स्पिन उसमें पहले से रहने वाले इलेक्ट्रान के स्पिन के निश्चित रूप से विपरीत दिशा में होना चाहिए। इसके परिणामस्वरूप आक्सीजन परमाणु का विन्यास निम्न होगा।

O $1s^2 2s^2 2p^4$

1s	2s	2p (x)	2p (y)	2p (z)
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

इसी प्रकार का तर्क निम्नलिखित इलेक्ट्रॉनिक विन्यास देता हैं।

F $1s^2 2s^2 2p^5$

1s	2s	2p (x)	2p (y)	2p (z)
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Ne $1s^2 2s^2 2p^6$

1s	2s	2p (x)	2p (y)	2p (z)
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

निआन तक पहुँचने पर $n = 1$ तथा $n = 2$ वाले सभी ऊर्जा स्तर पूर्ण रूप से भर चुके होते है। इसलिए अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन $n = 3$ स्तर में जाता है यह स्थिति Na से प्रारम्भ होती है। सोडियम से आर्गन (नीचे देखिये) तक तत्वों का विन्यास उपर्युक्त रूप से होता है (लिथियम से निआॅन तक)। केवल

बाह्य संयोजक कक्षक दिखाए गए हैं। यह समझा जाता है कि प्रथम 10 इलेक्ट्रॉन आन्तरिक कक्षकों में वितरित होते है। जैसा कि निआन के लिए वर्णन किया गया हैं।

		3*s*	3*p* x	3*p* y	3*p* z
Na	$3s^1$	↑			
Mg	$3s^2$	↑↓			
Al	$3s^2\ 3p^1$	↑↓	↑		
Si	$3s^2\ 3p^2$	↑↓	↑	↑	
P	$3s^2\ 3p^3$	↑↓	↑	↑	↑
S	$3s^2\ 3p^4$	↑↓	↑↓	↑	↑
Cl	$3s^2\ 3p^5$	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ar	$3s^2\ 3p^6$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

पोटैशियम और कैल्सियम में 4s-कक्षक पहले भरे जाते हैं, क्योंकि 3d कक्षक की तुलना में इनकी ऊर्जा कम होती है।

		4*s*	3*d*				
K	$4s^1$	↑					
Ca	$4s^2$	↑↓					

आगे बढ़ने पर, हमें एक और नियम की आवश्यकता महसूस होती है। यह प्रेक्षित किया गया है कि अर्द्धपूरित अथवा पूर्णपूरित $3d$ कक्षकों का समुच्चय कुछ अतिरिक्त स्थायित्व प्राप्त कर लेता है। इसका अर्थ यह हुआ कि d^5 और d^{10} विन्यास को वरीयता दी जाती है। अब हमें कैल्सियम के आगे के तत्वों, जहां $3d$ कक्षक भरे जाते हैं, पर वापस आना चाहिए। अगले तीन तत्व है :

		4s	3d				
Sc	$4s^2 3d^1$	↑↓	↑				
Ti	$4s^2 3d^2$	↑↓	↑	↑			
V	$4s^2 3d^3$	↑↓	↑	↑	↑		

V के बाद आने वाले Cr तत्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $4p^2\ 3d^4$ न होकर वह $4s^1\ 3d^5$ होता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि $3d^5$ का स्थायित्व अधिकतम होता है। विन्यास $4s^2\ 3d^4$ अपने से न्यूनतम ऊर्जा व्यवस्था, $4s^1\ 3d^5$ के रूप में पुर्नव्यवस्थित हो जाता है। इस प्रकार क्रोमियम और उसके बाद के तत्वों को निम्न प्रकार लिखा जाता हैं।

		4s	3d				
Cr	$4s^1\ 3d^5$	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Mn	$4s^2\ 3d^5$	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
Fe	$4s^2\ 3d^6$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
Co	$4s^2\ 3d^7$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
Ni	$4s^2\ 3d^8$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

d^{10} के अतिरिक्त स्थायित्व के कारण अगले तत्व कापर का विन्यास $4s^2\ 3d^9$ के स्थान पर $4s^1\ 3d^{10}$ होता है।

		4s	3d				
Cu	$4s^1\ 3d^{10}$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

		4s	3d				
Zn	$4s^2\ 3d^{10}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

शेष तत्वों के विभिन्न कक्षकों मे इलेक्ट्रॉनों के विन्यास को इसी ढंग से प्राप्त कर सकते हैं इसलिए इनमें कोई नया सिद्धात आवश्यक नहीं है।

फोटो इलेक्ट्रान स्पेक्ट्रोस्कोपी द्वारा ऊर्जा स्तरों का पता लगाना

(Investigating Energy Levels by Photoelectron Spectroscopy)

परमाणुओं तथा अणुओं में ऊर्जा स्तरों के अस्तित्व को सर्वप्रथम गूढ़ प्रयोगों (intricate experiments) तथा ठोस तर्कों (subtle argument) के द्वारा नियमबद्ध किया गया। 1970 दशक में फोटो इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रोस्कोपी के विकास से ऊर्जा स्तरों के अस्तित्व का सीधा सत्यापन सम्भव हो पाया।

ग्यारहवीं कक्षा की पुस्तक मे वर्णित फोटोइलेक्ट्रॉन प्रभाव ही फोटोइलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रोस्कोपी का आधार है। हम पहले ही निम्न समीकरण दे चुके हैं।

$$h\nu = w + K.E.$$

जहां ν आपतित विकिरण की आवृत्ति है, w धातु से इलेक्ट्रॉन को मुक्त कराने के लिए आवश्यक ऊर्जा और K.E मुक्त इलेक्ट्रॉन (जिनको फोटो इलेक्ट्रॉन कहते हैं) की गतिज ऊर्जा (kinetic energy) है। यह समीकरण इस तथ्य को बताता है कि जब एक फोटान धातु से टकराता है तो यदि फोटान की ऊर्जा (अर्थात् $h\nu$) धातु में इलेक्ट्रॉन की बंधन ऊर्जा (w) से अधिक हो तो यह धातु से इलेक्ट्रॉन को मुक्त कर देता है। मुक्त इलेक्ट्रॉन $(h\nu - w)$ मान की गतिज ऊर्जा से बाहर निकल जाते हैं।

धातु पर प्रकाश किरणों के विकिरण के स्थान पर हम परमाणुओं पर भी ज्ञात आवृति (अर्थात ज्ञात ऊर्जा) के फोटान का विकिरण कर सकते हैं। यदि फोटान की ऊर्जा परमाणुओं के आयनन ऊर्जा से कम है, तो परमाणु से कोई भी इलेक्ट्रॉन अलग नहीं होगा। इसका अर्थ यह हुआ कि प्रकाश इलेक्ट्रॉन मुक्त नहीं होगें। इस स्थिति में उपरोक्त समीकरण निम्न प्रकार से लिखा जाता है।

$$h\nu = I.E. + K.E.$$

जिसका अर्थ यह हुआ कि फोटान ऊर्जा $(h\nu)$ परमाणु से इलेक्ट्रॉन निकालने में आंशिक रूप से प्रयुक्त होती है *(यह ऊर्जा आयनन ऊर्जा के तुल्य होती है)* और शेष मुक्त इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा के रूप में प्रयोग की जाती है। (जैसा कि ऊपर दिखाया गया है) चूंकि इलेक्ट्रॉनों की गतिज ऊर्जा फोटो इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रोमीटर के द्वारा मापी जा सकती है और फोटान की ऊर्जा ज्ञात है, इसलिए उपरोक्त समीकरण द्वारा आयनन ऊर्जा के मान की गणना की जा सकती है।

आयनन ऊर्जाओं के मापन से ऊर्जा स्तरों के बारे में किस प्रकार की जानकारी प्राप्त की जा सकती है ? इस प्रश्न के उत्तर के लिए, दो परमाणुओं, हीलियम और निआन के प्रायोगिक आंकड़ों पर विचार करें।

मापन यह प्रदर्शित करते हैं कि हीलियम से प्राप्त सभी फोटो इलेक्ट्रॉन समान गतिज उर्जा के होते हैं। इसका अर्थ यह हुआ है कि हीलियम में दोनों इलेक्ट्रॉन समान उर्जा के हैं। इस प्रकार हम निष्कर्ष पाते हैं कि $n = 1$ के लिए केवल एक उर्जा स्तर होता है। और दोनों इलेक्ट्रॉन इस स्तर को ग्रहण करते हैं। परंतु निआन में तीन विभिन्न उर्जा के फोटो इलेक्ट्रॉन

पाए जाते हैं। इसका अर्थ यह होता है कि निआन परमाणु में इलेक्ट्रॉन तीन उर्जा स्तरों को ग्रहण करते हैं जिसमें से एक $n = 1$ के संगत तथा दूसरे को $n = 2$ के संगत हैं। $n = 2$ के लिए दो विभिन्न स्तर 2s तथा 2p स्तरों के संगत होते हैं। इस प्रकार हम पाते हैं कि परमाणुओं के इलेक्ट्रानिक विन्यास के विभिन्न लक्षणों जिनका ग्यारहवीं कक्षा की पुस्तक में वर्णन किया गया है, तथा इस एकक में इनका प्रयोगिक तौर पर सत्यापन किया जा सकता है। फोटो इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रोस्कोपी, वास्तव में केवल गुणात्मक लक्षणों को प्राप्त करने के लिए ही व्यवहार में नहीं लाया जाता है, बल्कि प्रायोगिक आंकड़ों का उपरोक्त समीकरण में समावेश करके उर्जा स्तरों के विभिन्न मानों को भी प्राप्त किया जा सकता है।

1.5 रासायनिक बंधन (chemical bonding)

ग्यारहवीं कक्षा में, हम रासायिनक बन्ध एवं अणुओं के बारे में पढ़ चुके है। हम जानते है कि परमाणुओ के समूह एक साथ स्थायी रूप से सयुक्त होकर अणु बनाते है जिनके अपने अलग-अलग तथा निजी अभिलाक्षणिक गुण होते है। अभिलाक्षणिक गुण के साथ ये अणु कहलाते है। ऐसा संयोग स्थायी होता है क्योंकि अलग रहने वाले घटक परमाणुओं की तुलना में इसकी ऊर्जा कम होती है। यह सोचना उपयुक्त है कि अणुओं में परमाणु रासायनिक बन्ध से जुड़े रहते हैं। कई प्रकार के बंध जैसे कि सह संयोजक बध, आयिनक बध, हाइड्रोजन बन्ध और कुछ दूसरे बन्ध पाए जाते है। दो रासायिनक तौर पर बधे परमाणुओं के अलगाव की एक निश्चित दूरी (आबन्ध लम्बाई bond length) तथा निश्चित बन्ध ऊर्जा (bond energy) होती है। आबन्ध ऊर्जा बन्ध बनने के दौरान निकलने वाली ऊर्जा है। अणुओं की ज्यामिति या आकार दिक स्थान में आबन्धों के आपेक्षिक व्यवस्था या बन्धक कोण (bond angle) पर निर्भर करती है। आबन्ध प्रकार, आबन्ध लम्बई, आबन्ध कोण और आबन्ध ऊर्जा संयुक्त रूप से अणुओ के भौतिक एव रासायिनक गुणों को निर्धारित करते हैं। यह कहा जा सकता है कि रसायन को समझना अनिवार्य रूप से रासायिनक बन्धों को समझना है। अणुओ के बनने का इलेक्ट्रानिक सिद्धांन्त रासायिनक बन्धों की प्रकृति को बताता है। हम पहले ही ग्याहरवीं कक्षा में विस्तार मे पढ़ चुके हैं कि क्यों और कैसे दो हाइड्रोजन परमाणु हाइड्रोजन का एक अणु बनाते हैं। अलग हाइड्रोजन परमाणु में, एक इलेक्ट्रॉन एक प्रोटान के द्वारा आकर्षित होता है जबकि हाइड्रोजन अणु में, दो में से प्रत्येक इलेक्ट्रॉन दो प्रोटानों के द्वारा आकर्षित होते हैं यह अतिरिक्त आकर्षण ऊर्जा के न्यूनीकरण के लिए जिम्मेदार है और इसलिए यह H_2 अणु मे स्थायित्व के लिए भी जिम्मेदार हैं। प्रायः अणु तभी बनता है जब भाग लेने वाले परमाणुओ के संयोजक इलेक्ट्रान एक से अधिक नाभिक का प्रभाव अनुभव करे। ऊर्जा का न्यूनीकरण अणु में परमाणुओ के कुछ निश्चित विन्यास के लिए अधिकतम होता है। इस व्यवस्था में किसी प्रकार की विकृति ऊर्जा बढ़ती है और इसलिए यह अनुकूल नहीं होती। यह इसकी व्याख्या करता है कि अणु क्यो अभिलाक्षणिक आबन्ध-लम्बाई तथा बन्धक-कोण वाले होते हैं। उन अभिलक्षणों से एक अभिलाक्षणिक आण्विक ज्यामिति प्राप्त होती है।

1.5.1 संयोजकता आबन्ध विधि पर पुनः विचार (review of valence bond method)

रासायनिक आबंध सिद्धान्त का प्रयोग ग्यारहवीं कक्षा की पुस्तक में किया गया है। वहाँ जिस विधि का जिक्र किया गया, उसको संयोजकता आबंध विधि कहते हैं। आइए हम H_2 अणु पर विचार करें। यह कहने के बजाय कि प्रत्येक इलेक्ट्रॉन दो नाभिक (प्रोटानों) के आकर्षण-प्रभाव में है, हम समान रूप से यह मान सकते है कि दो प्रोटान एक इलेक्ट्रॉन युग्म के साथ साझा कर रहे हैं। इस प्रकार हाइड्रोजन अणु में रासायनिक आबंन्ध एक इलेक्ट्रान युग्म के साझे के रूप में पहचाने जाते हैं। जिस क्रिया विधि के द्वारा ऐसी साझेदारी

सम्भव है, उसे निम्न प्रकार समझ सकते हैं। एक अलग हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन 1*s* कक्षक में होता है। जब ऐसे दो परमाणु एक दूसरे के पास पहुँचते है तो परमाण्विक कक्षकों का अतिव्यापन होता है कक्षकों के ऐसे अतिव्यापन से दो इलेक्ट्रॉन दिक स्थान के उभयनिष्ठ भाग को ग्रहण करते है। परंतु, पाउली सिद्धांत ऐसा तभी होने देता है जबकि दोनों इलेक्ट्रॉनों का स्पिन विपरीत दिशा में हो, तब हम निष्कर्ष निकालते है, कि आबन्ध निर्माण की निम्नलिखित आवश्यकताएँ हैं : (i) विभिन्न परमाणुओं में अर्द्ध पूरित कक्षकों की उपस्थिति और (ii) अलग-अलग कक्षकों में इलेक्ट्रॉनो का विपरीत घूर्णन। इन दशाओं में कक्षकों का अतिव्यापन होता है, जिससे दो नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन युग्म की साझेदारी होती है। इन विचारों का F_2, H_2O, NH_3, CH_4, और C_2H_2 जैसे अणुओं पर अनुप्रयोग ग्यारहवीं कक्षा में दिया गया है। इस उपगमन को संयोजक बन्ध विधि (valence bond mathod) कहते हैं क्योंकि यह आबन्धों के बनाने में संयोजक इलेक्ट्रॉनों की भूमिका को निर्देशित करता है। संयोजक आबन्ध विधि महान अमेरिकन रसायनज्ञ लाइनस पाउलिंग के द्वारा लगभग 1930 में विकसित की गई। पाउलिंग 1954 में रसायन विज्ञान में नाबेल पुरस्कार से सम्मानित किए गए।

आण्विक संरचना की व्याख्या के लिए प्रयुक्त दूसरा सिद्धान्त अणु कक्षक विधि से जाना जाता है। 1966 में नोबेल पुरस्कार विजेता मुलिकन द्वारा यह सिद्धान्त विकसित किया गया।

1.5.2 आण्विक कक्षक विधि (Molecular Orbital Method)

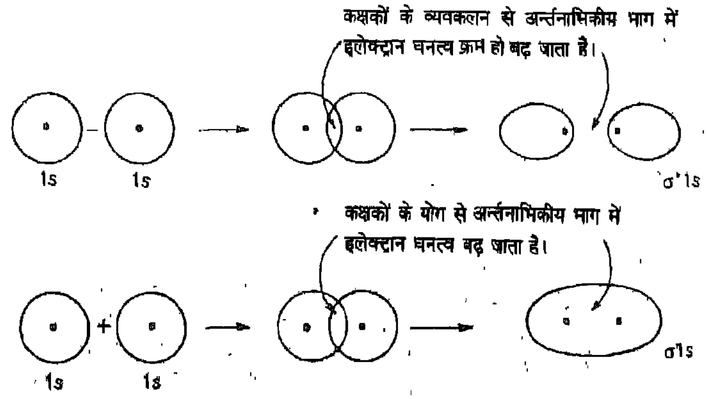
अणुओं का आण्विक कक्षक वर्णन परमाणुओं में परमाण्विक कक्षकों के वर्णन के समान है। जैसा कि परमाणु में नाभिक के आस-पास इलेक्ट्रॉन का प्रायिकता वितरण परमाण्कि कक्षकों से दिया जाता है उसी प्रकार अणुओं में नाभिकों के समूह के गिर्द इलेक्ट्रॉन प्रायिकता वितरण को आण्विक कक्षकों से दिया जाता है। इस प्रकार आण्विक कक्षक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक संरचना को निर्धारित करने में वही भूमिका अदा करते है जो कि परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनिक संरचना के संदर्भ में परमाणु कक्षक करते हैं। परमाणुओं में हम परमाणविक कक्षकों को उर्जा के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित करते हैं और कक्षकों को तीन क्वाण्टम संख्याओं n, l और m द्वारा प्रदर्शित करते हैं (आफबाउ सिद्धान्त)।

तब हम पाउली के अपवर्जन सिद्धान्त एवं हुण्ड के नियमों को ध्यान में रखते हुए एक समय पर एक कक्षक के नियमों को ध्यान में रखते हुए किसी परमाणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को प्राप्त करते हैं। अणु कक्षक विधि अणुओं के साथ ठीक उसी प्रकार लागू होती है। हम इसका स्पष्टीकरण कुछ साधारण नाभिक वाले द्विपरमाण्विक अणुओं की संरचना के वर्णन से करेंगे।

व्यवहार में आने वाले तीन चरण निम्न हैं : (i) समनाभिकीय द्वि परमाण्विक अणुओं के आण्विक कक्षकों को सारणीबद्ध करना, (ii) ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम में उनको व्यवस्थित करना, और (iii) उनकों एक समय पर एक इलेक्ट्रान के क्रम द्वारा भरना। प्रथम चरण एक इलेक्ट्रॉन वाले परमाणु अर्थात् हाइड्रोजन परमाणु के सम्भावित कक्षकों को लेकर लागू करते हैं। द्विपरमाण्विक अणु के लिए, हमें उसी प्रकार एक इलेक्ट्रॉन वाले द्विपरमाण्विक अणु के कक्षकों को लेना चाहिए। केवल एक इलेक्ट्रॉन वाला अणु उदासीन नहीं होता है। यद्यपि आण्विक हाइड्रोजन आयन, H_2^+ एक धनात्मक आवेश युक्त स्पीशीज है जिसको भी एक ऐसा हाइड्रोजन अणु समझा जा सकता है, जिसमें से एक इलेक्ट्रॉन निकल गया हो। H_2^+ आयन स्थायी नहीं हैं लेकिन इनको विसर्जन नलिका में उत्पन्न किया जा सकता है। यद्यपि यह क्षणिक अस्तित्व का होता है, फिर भी इसके कई गुणों को नापना सम्भव हो चुका है। उदाहरणार्थ, इसकी आबन्ध लम्बाई 1.06×10^{-10}m (106 pm) और आबन्ध ऊर्जा 269 kJ mol^{-1} होती है।

केवल एक इलेक्ट्रॉन युक्त अणु होने के कारण H_2^+ अणु कक्षक विधि में वही स्थान ग्रहण करता है जो कि परमाण्विक संरचना में हाइड्रोजन परमाणु का है।

H_2^{+} आयन का अणु कक्षक : H_2^+ आयन में इलेक्ट्रॉन के विभिन्न अणु कक्षकों को साधारण तर्क से निरूपित किया जा सकता है। इस आण्विक आयन मे न्यूनतम ऊर्जा अवस्था अर्थात् साधारण अवस्था पर विचार करते हैं। इस अवस्था का अणु कक्षक एक इलेक्ट्रॉनिक का प्राययिकता वितरण प्रस्तुत करता है। H_2^+ आयन के दो प्रोटानों को एक हाइड्रोजन परमाणु A तथा प्रोटान, B से इंगित करते हैं इसी प्रकार अब इलेक्ट्रॉन प्रोटान B के समीप होता है, तो आण्विक आयन को हाइड्रोजन परमाणु B तथा प्रोटान A के रूप मे इंगित करते हैं। पहले में इलेक्ट्रॉन वितरण का वर्णन A के चारों ओर $1s$ कक्षक से करते हैं जबकि दूसरे में इसका वर्णन B के गिर्द स्थित $1s$ कक्षक के द्वारा करते है। इसलिए यह मानना तर्कसंगत है कि अणु कक्षक दो $1s$ परमाण्विक कक्षकों से मिलकर बना है। इनमें से एक A पर केन्द्रित है तथा दूसरा B पर केन्द्रित है।

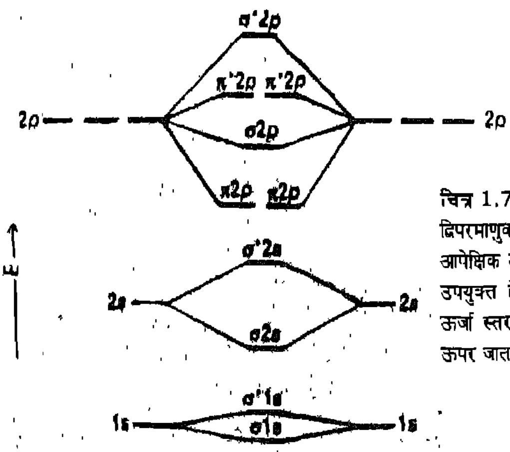


चित्र 1.6 दो $1s$ कक्षकों के योग तथा व्यवकलन से बने आणविक कक्षकं।

यह विचार कि एक अणु कक्षक विभिंन्न नाभिको पर स्थित परमाण्विक कक्षकों के संयोजन से बन सकता है, अणु कक्षक विधि का केन्द्र है। यह इस तथ्य पर आधारित है कि किसी नाभिक विशेष के समीप एक आण्विक कक्षक अवश्य रूप से नाभिक के गिर्द परमाण्विक कक्षकों के समान है। इस विचार का एक लक्षण अभी तक पूर्ण रूप से स्पष्ट नहीं है। यह उस ढंग से सम्बन्धित है जिसमें परमाण्विक कक्षक संयोजित होकर आण्विक कक्षक बनाते हैं। इस कार्य को सम्पन्न करने के दो तरीके हैं। (i) जब दो परमाण्विक कक्षके मिलते हैं (चित्र 1.6) तो सर्वदा दो अणु कक्षक प्राप्त होते हैं। एक अणु कक्षक दो परमाण्विक कक्षकों के मेल से बनता है और दूसरा इनके अन्तर से बनता है। पहले में अन्तरानाभिकीय भाग में इलेक्ट्रॉन प्राययिकता बढ़ जाती है। चूंकि यह स्थिति बंधक के अनुकूल है, इसलिए परमाण्विक कक्षकों के संयोग से निर्मित अणु कक्षक, आवन्धी अणु कक्षक (bonding molecular orbital) कहलाते हैं। दूसरे मे अन्तरानाभिकीय भाग में इलेक्ट्रॉन की सम्भावना घट जाती है। चूंकि यह स्थिति बन्धन के अनुकूल नहीं है। अत. संगत अणु कक्षक प्रति आबन्धन अणु कक्षक (antibonding molecular orbital) कहलाते हैं। आबन्धी कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा प्रतिआबन्धन अणु कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा से कम होती है।

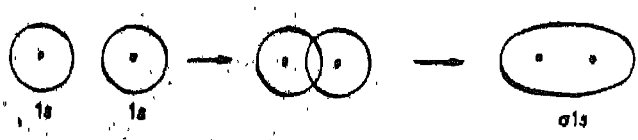
हम देख चुके हैं कि $1s$ परमाण्विक कक्षक जो कि H_2^+ आयन में दो प्रोटानों पर स्थित हैं, किस प्रकार अणु कक्षकों युग्म के एक आवन्धी अणु कक्षक और एक प्रति आवन्धन अणु कक्षक बनाता है। उसी ढंग

से दो 2*s* कक्षक जो कि दो प्रोटानों पर स्थित हैं, आण्विक कक्षकों के दूसरे युग्म का निर्माण करते है। 2*s* कक्षक 1*s* से उच्च ऊर्जा वाले है, इसलिए 2*s* कक्षको से प्राप्त आण्विक कक्षकों के युग्म की ऊर्जा 1*s* से प्राप्त आण्विक कक्षकों के युग्म की उर्जा से अधिक होती है। प्रत्येक युग्म में आबन्ध कक्षक वास्तव में ऊर्जा स्तर के पैमाने पर प्रतिआबन्ध की अपेक्षा नीचे होता है। $2p_x$, $2p_y$ और $2p_z$ और अन्य दूसरे परमाणु कक्षकों से आण्विक कक्षकों के अतिरिक्त युग्म प्राप्त होते हैं। दो 1s, दो 2s, और छः 2p, परमाणु कक्षकों से मिलने वाले दस आण्विक कक्षको के ऊर्जा क्रम को चित्र 1.7 में प्रदर्शित किया गया है। 2p सेट से सम्बधित क्रम असम्बद्ध सा दिखाई देता है परन्तु इसका स्पष्टीकरण कठिन है, अतः उसे हम यहाँ नही देंगे। परमाण्विक कक्षकों *s*, *p*, *d*, *f* के समानान्तर द्विपरमाण्विक अणुओं के आण्विक कक्षकों को σ (सिग्मा), π (पाई), δ (डेल्टा), इत्यादि से जाना जाता है। इस नामकरण का तात्पर्य यह है कि दो नाभिकों पर केन्द्रित दो s कक्षकों



चित्र 1.7

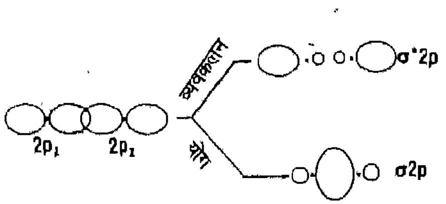
द्विपरमाणुक सम नाभिकीय अणुओं के आणविक कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जाएं। आणविक कक्षक चित्र केवल नाइट्रोजन तक ही उपयुक्त है। नाइट्रोजन के पश्चात 62 P आणविक कक्षक का ऊर्जा स्तर नीचे आ जाता है तथा π2*p* (दोनों) का ऊर्जा स्तर ऊपर जाता है। ऐसा आक्सीजन तथा हैलोजन अणुओ में होता है।



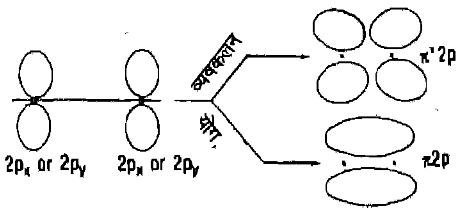
चित्र 1.8 एक सिग्मा कक्षक (उदाहरणार्थ यहां σ1*s* कक्षक प्रदर्शित है) आबन्ध अक्ष के इर्द गिर्द सममित है।

का संयोजन या अन्तर उस आण्विक कक्षक को बनाते हैं जो बन्ध अक्ष के गिर्द सममित होता है (चित्र 1.8)। यदि अन्तर नाभिकीय अक्ष z दिशा के अनुदिश ली जाए, तो यह देखा जा सकता है कि दो परमाणुओं के p_z कक्षको के संयोजन से दो प्रकार के अणु कक्षक बनते हैं (चित्र 1.9)। p_y और p_x कक्षकों से प्राप्त आण्विक कक्षक, बन्ध अक्ष के सममित नहीं होते क्योंकि इनमें धनात्मक लोब (lobe) समतल के ऊपर और ऋणात्मक लोब नीचे उपस्थित होते हैं (चित्र 1.10)। इसलिए ऐसे आण्विक कक्षक σ प्रकार के नहीं होते।

इस प्रकार के आण्विक कक्षकों को चित्र 1.10 में दिखाया गया है इनको π कक्षकों से इंगित करते हैं। प्रति आबन्ध कक्षक को एक तारे से प्रदर्शित करते है इस प्रकार σ* और π* प्रति आबन्ध σ और π कक्षक हैं। आण्विक कक्षकों के बनने में भाग लेने वाले परमाण्विक कक्षकों को स्पष्ट रूप से प्रदर्शित किया जाता है। उदाहरणार्थ, σ 2s का अर्थ दो 2s परमाण्विक कक्षकों के संयोजन से बनने वाला एक आबन्ध आण्विक कक्षक होता है और π^*2p_y का अर्थ $2p_y$ परमाण्विक कक्षकों से बना हुआ एक प्रतिआबन्धन आण्विक कक्षक होता है।



चित्र 1.9 दो p_3 कक्षकों से σ2p तथा σ2p का बनना



चित्र 1.10 दो $2p_x$ तथा दो $2p_y$ कक्षकों से π_{2p} तथा π_{2p} का बनना।

अब हम आफवाऊ सिद्धांत का प्रयोग समनाभिकीय द्विपरमाण्विक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को स्पष्ट करने की स्थिति मे हो गए हैं। ऐसा करने से पूर्व हम इलेक्ट्रॉनिक संरचना तथा आण्विक व्यवहार के मध्य सम्बंध की जाँच करेगे। इस कार्य के लिए निम्नलिखित नियमों का प्रयोग होता है।

1. यदि Nb इलेक्ट्रॉन आबंधन कक्षक (bonding obital) मे और Na इलेक्ट्रॉन प्रतिआबन्धन (antibonding orbital) कक्षक मे हों, तो

(i) यदि N_b, Na से अधिक हो तो अधिक अणु स्थायी होंगे।

(ii) यदि N_b, Na से कम हो तो अणु अस्थायी होंगे।

(iii) यदि N_b, Na के बराबर है तो भी अणु अस्थायी होगा।

(i) और (ii) कथन को समझना आसान है। (i) में, अधिक आबन्ध आण्विक कक्षक भरें हैं, इसलिए आबन्ध प्रभाव अधिक होता है और एक स्थायी अणु बनता है। (ii) में, विपरीत प्रक्रम होता है इसलिए अणु अस्थायी होते हैं। (iii) की व्याख्या यह है कि यह प्रति आवन्ध प्रभाव, आबन्ध प्रभाव से मजबूत होता है।

2. आपेक्षिक स्थायित्व को जानने के लिए, एक राशि आबन्ध कोटि (bond order) का प्रयोग किया जाता है। इसको आबन्धन एवं प्रतिआबन्धन क्रम में इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अन्तर के आधे से परिभाषित करते हैं, अर्थात् बन्ध कोटि $= \frac{1}{2}$ (Nb − Na)। (1) में दिए गए नियमों को अब इस प्रकार कह सकते हैं ; ऋणात्मक या शून्य बन्ध कोटि का अर्थ यह है कि अणु अस्थायी होता है तथा धनात्मक बन्ध कोटि का अर्थ स्थायी अणु होता है। द्वि परमाण्विक अणु का स्थायित्व जैसा कि इसके वियोजन ऊर्जा की गणना से किया जाता है, यह इसके बंध कोटि के समानुपाती होता है इसी प्रकार दो बन्ध कोटि वाले अणु की वियोजन ऊर्जा एक या आधे

आबन्ध कोटि वाले अणु से अधिक होता है।

3. एक, दो या तीन पूर्णांक बन्ध कोटि एकल, द्विक या त्रि-आबन्धों के संगत होते हैं। अणु कक्षक विधि में बन्ध कोटि का विचार रासायनिक आबन्धों के परिचित विचार के संगत हैं।
4. आबन्ध कोटि, आबन्ध लम्बाई के व्युत्क्रम अनुपात में होता है। आबन्ध कोटि के ऊँचे मान के लिए आबन्ध छोटा होता है।
5. यदि पदार्थ बनाने वाले अणुओं में सभी इलेक्ट्रान युग्मित हों, तो पदार्थ प्रतिचुम्बकीय (diamagnetic) होता है। यदि वे युग्मित नही है तो पदार्थ अनुचुम्बकीय (paramagnetic) होता है।

अब हम उन विचारों का प्रयोग आवर्त सारणी में प्रथम एवं द्वितीय पंक्तियों के तत्वों के कुछ द्विक परमाण्विक अणुओं के अध्ययन के लिए करते हैं।

H_2^+ : इस आण्विक आयन में केवल एक इलेक्ट्रान है जो न्यूनतम ऊर्जा कक्षक 1s को ग्रहण करता है। यह एक आबन्ध आण्विक कक्षक है। आबन्ध कोटि की गणना निम्न प्रकार की जा सकती है।

$$\text{आबन्ध कोटि} = \frac{1}{2}(Nb - Na) = \frac{1}{2}(1 - 0) = \frac{1}{2}$$

धनात्मक मान यह प्रदर्शित करता है कि आण्विक आयन स्थाई है। वास्तव में इसकी पुष्टि इस तथ्य से भी होती है कि इस आयन में अकेला इलेक्ट्रॉन आबन्ध आण्विक कक्षक में हैं। अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के कारण आयन अनुचुम्बकीय होता है। इस अणु का स्थायित्व तथा इसका चुम्बकीय गुण प्रायोगिक तौर पर प्रेक्षित किया जा चुका है।

H_2 : इस द्विक इलेक्ट्रॉन अणु में दूसरा इलेक्ट्रॉन भी 1s कक्षक में जाता है, लेकिन इसकी स्पिन (spin) विपरीत होती है। यह आण्विक हाइड्रोजन में प्रेक्षित प्रतिचुम्बकीय प्रकृति की व्याख्या करता है। इस प्रकार

$$\text{अबन्ध कोटि} = \frac{1}{2}(N_b - N_a) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

जिसका अर्थ यह हुआ कि दो हाइड्रोजन परमाणु एक बन्ध से जुड़े होते हैं। आबन्ध कोटि का मान यह भी प्रदर्शित करता है कि H_2^+ की तुलना में, H_2 का आबन्ध अधिक मजबूत एवं छोटा होना चाहिए। H_2 के आबन्ध ऊर्जा का प्रायोगिक मान 433 kJ mol^{-1} होता है तथा आबन्ध लम्बाई 74 pm होती हैं।

He_2^+ : तीसरा इलेक्ट्रॉन प्रतिआबन्धन कक्षक σ^* में स्थान ग्रहण करता हैं। आबन्ध कोटि $\frac{1}{2}(2-1)=\frac{1}{2}$ अर्थात् H_2^+ के समान है। वियोजन ऊर्जा और आबन्ध लाम्बाई H_2^+ के आबन्ध ऊर्जा एवं आबन्ध लम्बाई के समकक्ष होनी चाहिए। अणु को अनुचुम्बकीय होना चाहिए। ये सभी निष्कर्ष प्रयोग से मेल खाते हैं।

He_2 : चौथा इलेक्ट्रॉन भी σ^*1s कक्षक में जाता है जिससे आबंध कोटि शून्य हो जाती है अतः न तो ऐसा अणु बनना चाहिए और न ही इसको प्रेक्षित किया गया है।

हम इसी ढंग से समनाभिकीय Li, Be, B और C से बनने वाले द्वि परमाण्विक अणु की भी व्याख्या कर सकते हैं। अब हम नाइट्रोजन आक्सीजन एवं फ्लोरीन अणुओं को समझेंगे। ये अणु रासायनिक तौर पर महत्वपूर्ण हैं।

N_2 : इस अणु में 14 इलेक्ट्रॉन हैं। ये सात न्यूनतम ऊर्जा वाले कक्षकों में ग्रहण किए जाते हैं* ये कक्षक ऊर्जा स्तर आरेख के अनुसार $\sigma1s$, σ^*1s, $\sigma2s$, σ^*2s, $\sigma2p_z$, $\pi2p_x$ और $\pi2p_y$ हैं। पांच आबन्ध कक्षक में 10 और दो प्रति आबन्ध कक्षक में 4 इलेक्ट्रान होते हैं। इसलिए आबन्ध कोटि निम्न प्रकार होती है।

$$\frac{1}{2}(N_b - N_a) = \frac{1}{2}(10 - 4) = 3$$

यह इस पारम्परिक विचार से सहमति व्यक्त करता है, कि N_2 में त्रिबन्ध होता है। आबन्ध कोटि यह भी सुझाव देती है कि इसकी वियोजन ऊर्जा अधिक होनी चाहिए। प्रायोगिक मान 945.0 kJ mol^{-1} है जो कि द्वि परमाण्विक अणुओं में सर्वाधिक है। चूंकि सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते है। इसलिए नाइट्रोजन प्रतिचुंबकीय होता है।

O_2 : इस अणु मे 16 इलेक्ट्रॉनों में से 14, N_2 के समान ही वितरित होते हैं। ऊर्जा स्तर आरेख यह प्रदर्शित करता है कि 14 इलेक्ट्रॉनों के बाद, दो खाली कक्षक होते है। जो π^*2py और π^*2p_x हैं, इनकी उर्जा समान होती है। हुण्ड के नियम के अनुसार इन दो शेष इलेक्ट्रॉनो में प्रत्येक को π^*2p_y और π^*2p_x में इस प्रकार रखना चाहिए कि इनकी स्पिन समानान्तर हो। इस तरह के वितरण में, 10 आबन्ध इलेक्ट्रॉन होते हैं। (N_2 के समान) लेकिन 6 प्रतिआबन्धन इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसलिए आबन्ध कोटि दो होती है जो द्विबन्ध बनाती है। यह द्विबन्ध आक्सीजन अणु में उपस्थित होता है। दो अयुग्मित स्पिन के कारण आक्सीजन अनुचुम्बकीय होता है जो कि प्रायोगिक तौर पर सत्य पाया गया है। आपको याद होगा कि साधारण संयोजकता आबन्ध सिद्वान्त द्वारा गलत तौर पर आक्सीजन में प्रतिचुम्बकीय होने की प्रागुक्ति की थी। हम अब देखते हैं कि कैसे अणु-कक्षक इस प्रश्न का सफलतापूर्वक हल करता है।

F_2 : इस अणु मे आक्सीजन की अपेक्षा दो अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन (F_2 में 18 इलेक्ट्रॉन होते है जबकि O_2 में 16 इलेक्ट्रॉन होते हैं, अर्ध भरे π^*2p_y और π^*2p_x कक्षकों में जाते हैं। इस प्रकार F_2 में 10 आबन्ध और 8 प्रतिआबन्ध इलेक्ट्रॉन होते है जिससे आबन्ध कोटि का मान 1 होता है। यह ज्ञात तथ्य कि F_2 में केवल 1 बन्ध होता है, से अच्छी तरह सहमति प्रगट करता है। सभी इलेक्ट्रॉनो का युग्मन फ्लुओरिन के प्रतिचुम्बकीय प्रकृति की भी व्याख्या करता है।

Ne_2 : यहॉ 20 इलेक्ट्रॉनों को 5 आबन्ध एवं 5 प्रतिआबन्ध कक्षकों मे वितरित कर-सकते है। इस प्रकार आबन्ध कोटि शून्य होती है, यह प्रदर्शित करता है कि He_2 के समान Ne_2 भी स्थायी अणु के रूप में नहीं पाया जा सकता।

इस प्रकार हम अणु कक्षक विधि का विवेचन पूरा करते हैं। इस विधि को हमने केवल समनाभिकीय द्वि परमाणविक अणुओं पर ही लागू किया है क्योकि उनका विवेचन आसान है। परन्तु, जिन उदाहरणों का हमने जिक्र किया है वे इस सिद्वान्त के आवश्यक विचारों को प्रदर्शित करते है। अणुकक्षक सिद्वान्त विषमनाभिकीय द्वि परमाण्विक तथा बहुपरमाण्विक अणुओं पर लागू किया जा सकता है लेकिन यह प्रकरण इस पुस्तक के सीमा से परे है। अणु कक्षक और सयोजक आबन्ध विधियाँ दो मुख्य तरीके है जिससे एक रसायनज्ञ इलेक्ट्रॉनिक संरचना के आधार पर आण्विक व्यवहार को समझने के लिए प्रयोग में लाता है। आप इस बात पर आश्चर्यचकित हो सकते हैं कि दोनो सिद्वान्त क्यों प्रयोग में लाए जाते हैं क्यों नहीं इस समस्या के लिए केवल एक ही सिद्वान्त का प्रयोग किया जाता है। इसका उत्तर यह है कि आण्विक सरचना का इलेक्ट्रॉनिक वर्णन बहुत ही जटिल है और अब भी पूरी तरह हल नहीं हो पाया है। इसलिए रसायनज्ञों ने इसके लिए कई तरीके निकाले। इसके लिए दो विभिन्न तरीके अपनाए जा सकते हैं और यही कारण है कि यहां भी दो सिद्वान्त दिए गए हैं। आप भी आश्चर्यचकित हो सकते है क्या एक विधि दूसरे से श्रेष्ठतर है। संयोजक आबन्ध विधि आकर्षक है क्योंकि यह रसायनज्ञों के रासायनिक बन्धन के पारम्परिक विचार के समीप है। अणु कक्षक विधि की यह विशेषता है कि यह परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक संरचना के विवेचन के समीप है। लिनस पाउलिंग ने जो रासायनिक बन्ध के विकास के प्रारम्भिक कार्यकर्ताओं में से थे, इस स्थिति को संक्षेप में कहा है ;

"रासायनिक आबन्ध का सिद्वान्त अभी भी पूर्णता से दूर है। विकसित किए गए सिद्वान्तों में से कई

अशोधित हैं और इनका उपयोग मात्रात्मक प्रायुक्तियो के लिए बहुत ही कम किया जाता है। फिर भी ये सबसे अच्छे हैं जिनको हम प्रयोग में लाते हैं और मैं प्वाइनकेर (Poincare) से सहमत हूँ जिसके अनुसार अनिश्चितता के साथ भी समझना, निश्चितता के साथ न समझने से बहुत अच्छा है।"

1.6 संकरण (Hybridisation)

अब हम ग्यारहवीं कक्षा की पुस्तक में विभिन्न यौगिकों के संरचना की व्याख्या के लिए दी गई संयोजक बन्ध विधि को दोहराते हैं। यह प्रदर्शित किया गया था कि प्रोन्नति सादृश संकरण के विचार को बोरान, बेरिलियम तथा कार्बन द्वारा बनाए गए यौगिकों के प्रकृति की व्याख्या के लिए प्रस्तावित किया जाना चाहिए। इन सभी प्रकरण में, 2s तथा 2p कक्षकों से प्रोन्नति होती है और s तथा p कक्षकों से संकरण होता है। सारणी 1.1 में, परिणामी संकरित कक्षकों के गुणों का संक्षिप्त विवरण दिया गया है।

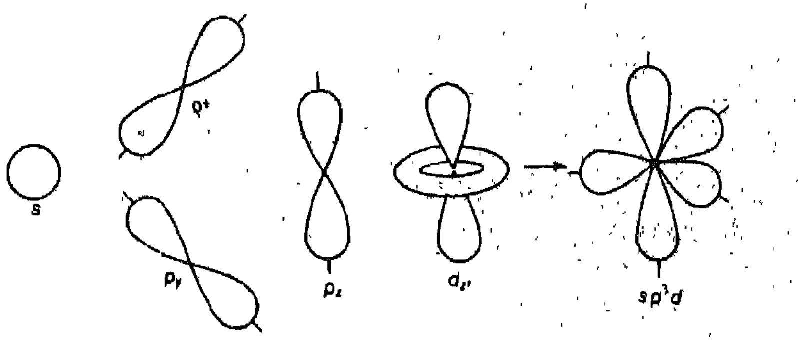
सारणी 1.1

संकरित कक्षकें और आणविक आकार

अणुओं के आकार	*संकरण का प्रकार*	*परमाण्विक कक्षक*	*बन्ध कोण*	*उदाहरण*
रैखिक	sp	s + p	180°	$BeCl_2$, $HgCl_2$, BeH_2, C_2H_2
सहसमतल त्रिकोणीय	sp^2	s + 2 (p)	120°	BF_3, BCl_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, C_2H_4
चतुष्फलकीय	sp^3	s + 3 (p)	109°	CH_4, NH_4^+, BH_4^-, ClO_4, $SnCl_4$

अब हमें तीसरे आवर्त के कुछ तत्वों के यौगिकों को समझना चाहिए। फास्फोरस और सल्फर के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास यह प्रदर्शित करते हैं कि इन तत्वों के परमाणुओं के 3s और 3p कक्षकों में दोनों मिलाकर क्रमशः पाँच और छः इलेक्ट्रॉन होते हैं। निम्नतम अवस्था में; इन परमाणुओं में नाइट्रोजन एवं आक्सीजन के समान तीन और दो अर्द्ध पूरित कक्षक होते हैं। इस प्रकार, वे PF_3 एव H_2S के समान यौगिक बनाते हैं। जो NF_3 तथा H_2O के अनुरूप हैं। क्योंकि NF_5 और OF_6 ज्ञात नहीं है यह प्रतीत होता है कि तीसरे आवर्त के तत्वों में कुछ नये लक्षण अवश्य होंगे। ये लक्षण हैं जैसे खाली कक्षको की उपस्थिति जिनकी ऊर्जा भरे हुए 3s हुए 3p कक्षकों की ऊर्जा के तुलनात्मक रूप में समकक्ष होती है। इस लिए बाद वाले तत्वों में युग्मित इलेक्ट्रान खाली 3d कक्षकों में इलेक्ट्रान को भेजकर आयुग्मित हो सकते हैं। इस तरह के संक्रमण से यह संयोजकता 5 एवम् 6 हो जाती है। अब संकरण में केवल s और p कक्षक ही नहीं बल्कि d कक्षक भी भाग लेते हैं इससे ऐसी आणविक ज्यामितियाँ बनती हैं जो कि दूसरे आवर्त के तत्वों के यौगिकों में नहीं पाई जाती है।

फास्फोरस में, निम्नतम अवस्था का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3s^2$, $3p_x^1$ $3p_y^1$ $3p_z^1$ होता है। 15 इलेक्ट्रॉन का 3d कक्षक में उत्तेजन या प्रोन्नति $3s^1$ $3p_x^1$ $3p_y^1$ $3p_z^1$ 3d विन्यास देती है। s के एक p के तीन तथा d कक्षकों के एक कक्षक संकरण करते हैं, जिससे पांच, sp^3d (संकरित) कक्षक (चित्र 1.11) बनते हैं जो कि त्रिसमनताक्ष द्विपिरेमिड के कोनों की ओर निदेशित होते हैं। एक समतल बनाने वाले तीन कक्षक एक **ट्राइगोनल बाइपिरामिडी** के दोनों ओर निदेशित होते हैं जबकि दूसरे दो समान कक्षक, त्रिभुज



चित्र 1.11 पांच sp^3d संकरित कक्षक। ये कक्षक त्रिसमनताक्ष द्वि पिरामिडी ज्यामिति को परिभाषित करते हैं।

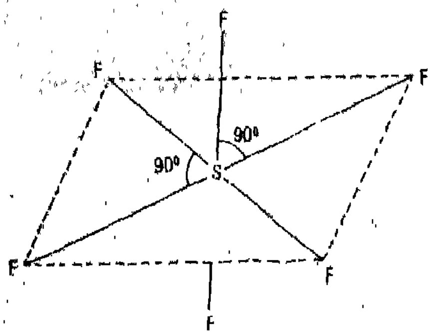
के समतल के लम्बवत, ऊपर और नीचे होते हैं। यह अणु ट्राइगोनल बाई पिरामिड ज्यामिती का होता है। प्रयोग द्वारा निर्धारित Pcl_5 की यह संरचना उस चित्र से सहमति व्यक्त करती है। यह अणु बाइ पिरामिडल सममित वाला होता है।

सल्फर में निम्नतम अवस्था में संयोजक इलेक्ट्रान विन्यास $3s^2\ 3p_x^2\ 3p_y^1\ 3p_z^1$ होता है। 3s तथा $3p_x$, प्रत्येक कक्षक से एक एक इलेक्ट्रॉन एवं कुल 2 इलेक्ट्रॉनों की प्रोन्नति 3d के दो कक्षकों में होती है और s का एक, p के तीन तथा d के दो कक्षकों का संकरण होता है, और Sp^3d^2 के छः संकर कक्षक बनते हैं। ये एक नियमित अष्ट फलक के कोनों पर दैशिक होते हैं। SF_6 अणु की संरचना समझने योग्य है (चित्र 1.12) सारणी 1.2 में कुछ संकरण योजना का संक्षिप्त विवरण दिया गया है, संकरण में d कक्षक भी भाग लेते हैं जिसको आप संक्रमण धातुओं के रसायन के अध्ययन में जानेंगे।

सारणी 1.2

संकरित कक्षक और आण्विक आकार

अणु में आकार	संकरण का प्रकार	परमाण्विक कक्षक	बन्ध कोण	उदाहरण
वर्ग समतली	dsp^2	$d + s + 2\ (p)$	90°	$Ni\ (CN)_4^{2-}$ $[p + Cl_4]^{2-}$
त्रिसमनताक्ष	sp^3d	$s + 3(p) + d$	90°, 120°	PF_5, PCl_5
द्विपिरेमिडी अष्टफलकीय	sp^3d^2 या d^2sp^3	$2d + s + 3(p)$	90°	$[Cr\ F_6]^{3-}$, SF_6, $[Co\ (NH_3)_6]^{3+}$



चित्र 1.12 SF_6 की अष्ट फलकीय ज्यामिति
ये आबन्ध छः sp^3d^2 संकरित कक्षकों से बनते हैं।

1.7 आबन्ध दूरी (Bond Distance)

रासायनिक बन्ध का एक महत्वपूर्ण अभिलक्षण उनकी बन्ध दूरी है। आइये, HCl, H_2 और Cl_2 अणुओं पर विचार करें। उन अणुओं में बन्ध दूरी निम्न प्रकार होती है।

$$r_{H-Cl} = 136 \text{ pm}$$

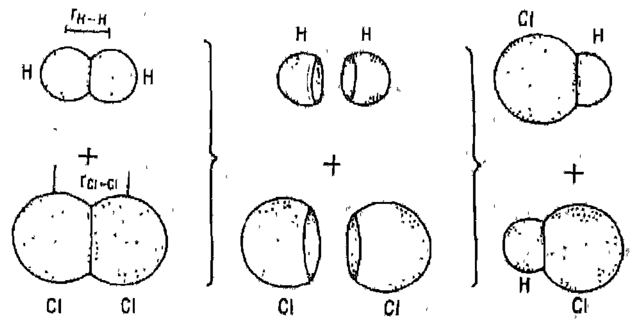
$$r_{H-H} = 74 \text{ pm}$$

$$r_{Cl-Cl} = 198 \text{ pm}$$

यह प्रदर्शित किया जा सकता है कि :

$$r_{H-Cl} = \frac{1}{2} r_{H-H} + \frac{1}{2} r_{Cl-Cl}$$

इस समीकरण को समझना आसान हो जाता है, यदि परमाणुओं को विलियर्ड गेद के समान समझें और यह मान लें कि वे एक अणु में एक-दूसरे को परस्पर स्पर्श करती हैं। विलियर्ड बाल माडल का अर्थ यह है कि H_2 अणु में हाइड्रोजन परमाणु की त्रिज्या अणु के बन्ध दूरी की आधी होती है। इसी प्रकार से क्लोरिन परमाणु की त्रिज्या Cl_2 अणु में बन्ध दूरी की आधी होगी। इस प्रकार HCl बन्ध दूरी दो परमाणुओं की त्रिज्याओं के योग के बराबर होनी चाहिए। यहाँ उपरोक्त समीकरण सहमति भी व्यक्त करता है। चित्र 1.13 इस प्रक्रम का चित्रमय वर्णन करता है। हमारा विश्लेषण यह प्रदर्शित करता है कि कभी यह सोचना सुविधाजनक है कि परमाणु जब विलियार्ड गेंद के समान हैं तब परमाणु की त्रिज्या की बात कर सकते हैं। दो परमाणु जिनकी त्रिज्याएें ज्ञात हैं, के बीच में बंध की लम्बाई इनकी त्रिज्याओं के योगफल के बराबर होती है। परमाणुओं के विलियार्ड गेंद माडल को सावधानी पूर्वक प्रयोग में लाना चाहिए। हम कक्षकों के पूर्व विवरण से जानते हैं कि परमाणु गेंद जैसे स्पष्ट परिसीमा वाले नहीं होते हैं इसलिए यह माडल सभी परिस्थितियों में सफल नहीं हो सकता है और हमें यह नहीं सोचना चाहिए कि निश्चित सेट के परमाणु त्रिज्याओं से गणना की गई बंध लम्बाई प्रायोगिक मान से सर्वदा सहमति ही व्यक्त करे। उदाहरणार्थ C – C दूरी जिसकी गणना कार्बन



चित्र 1.13 एक H_2 अणु तथा एक Cl_2 अणु से दो HCl अणुओं के बनने का चित्रमय दृश्य

परमाणु त्रिज्या (हीरे में C — C बंध दूरी) से प्राप्त की गई हो तो 154 pm होना चाहिए। यह ऐथेन में मापे गए दूरी से पूर्णतया सहमति व्यक्त करता है लेकिन एथिलीन (133 pm) और एसिटलीन (120 pm) में C — C बंध दूरी से असहमति व्यक्त करता है। तथ्य यह है कि हम यहां विभिन्न प्रकार के C — C बन्धों (अर्थात् ईथेन में एकल बंध, इथिलीन में द्विबंध और एसिटिलीन में त्रिबध) पर विचार कर रहे हैं। इन बंधों मे विभिन्न प्रकार (अर्थात् sp^3, sp^2 इत्यादि) के संकरण होते है और यही इस असहमति का कारण होता है। यह पाया जाता है कि यदि हम विभिन्न बन्ध स्थितियों मे भिन्न प्रकार के परमाणु त्रिज्याओं के सेटों का प्रयोग करते है तो हम अधिकांश बन्धों के बन्ध लम्बाई की गणना करने में सफल हो जाते हैं सारणी 1.3 में कुछ परमाणुओं के बहु बन्धों को दिया गया है। द्वि बन्ध के लिए परमाणु त्रिज्याओं का मान लगभग 14% तथा त्रिबंध के लिए 23%, एक आबन्ध के लिए प्राप्त त्रिज्या के मान से कम होता है। त्रिज्याओं के समान सेट को आयनिक यौगिकों से आयन के लिए प्राप्त किया जा सकता हैं।

सारणी 1.3

सहसंयोजक बन्ध त्रिज्या

एकल बन्ध त्रिज्याएं (pm)				*बहुबन्ध त्रिज्याएँ (pm)*			
H	28	P	110	Tc	137	C =	67
C	77	As	121	F	64	C ≡	61
Si	117	Sb	141	Cl	99	N ≡	55
Ge	122	O	66	Br	114		
Sn	140	S	104	I	133		
N	70	Se	117				

अभ्यास

1.1 एक प्रकाश पुंज का तरंग दैर्ध्य 2.80×10^{-5} m हो, तो इसके (i) cm में तरंग दैर्ध्य (ii) आवृति और (iii) इसके एक फोटान के ऊर्जा की गणना करें।

1.2 कण के तरग दैर्ध्य एवं संवेग के बीच दे ब्राग्ली सम्बंध क्या है ?

1.3 एक कण जिसका दे ब्राग्ली तरंग दैर्ध्य 0.1 nm है, के संवेग की गणना करें।

1.4 800 nm और 400 nm तरंग दैर्ध्यों वाले दो विकिरणों के उर्जा की गणना एवं तुलना करें।

1.5 परमाण्विक कक्षक से आप क्या समझते है ? *s*, *p*, और *d* कक्षकों के आकार क्या होते हैं ?

1.6 क्वाण्टम संख्याओं से आप क्या समझते हैं। इन क्वाण्टम संख्याओं का महत्व क्या है ?

1.7 2 p और 3d इलेक्ट्रानों के लिए *n* और *l* के मान क्या हैं ?

1.8 निम्न को लिखिए और संक्षेप में व्याख्या कीजिए :
(i) आफबाउ सिद्धांत (Aufbau Principle)
(ii) पाउली का अपवर्तन सिद्धांत (Pauli exclusion Principle)
(iii) हाइजनबर्ग का अनश्चितता सिद्धांत (Heisenberg Uncertaintly Principle)

1.9 एक परमाणु के प्रथम कोश में अधिकतम 2 इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं; दूसरे कोश में 8, तीसरे कोश में 18 और चौथे मे 32 इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं, क्वाण्टम संख्याओं के पदों में इस व्यवस्था की व्याख्या कीजिए।

1.10 वह क्रम लिखिए जिसमें इलेक्ट्रॉन परमाणु के विभिन्न उर्जा स्तरों में भरते हैं।

1.11 पाउली अपवर्जन सिद्धांत और हुण्ड के नियम का क्या कथन है ? विभिन्न कोशों में इलेक्ट्रॉनों के भरने में इनका महत्व क्या है ?

1.12 10, 17, 25, 29 और 37 परमाणु संख्या के तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्या है ?

1.13 (1) $n = 2, l = 1$, (2) $n = 2, l = 0$, (3) $n = 4, l = 3$, (4) $n = 4, l = 2$, (5) $n = 4, l = 1$ वाले कक्षकों को कैसे प्रदर्शित करेंगे ?

1.14 निम्नलिखित विन्यासों से कौन से परमाणु इंगित किए जाते है। वे किस अवस्था में है ? निम्नतम अथवा उत्तेजित ?
(i) $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$
(ii) (Ar) $4\ s^2\ 3\ d^5$
(iii) $1\ s^2\ 2\ s^1\ 2\ p_x^1\ 2\ p_y^1\ 2\ p_z^1$

1.15 (i) आण्विक कक्षण (m.o) से आप क्या समझते हैं ? एक आण्विक कक्षक में ग्रहण किये जाने वाले इलेक्ट्रानों की अधिकनम संख्या क्या है ? (ii) हाइड्रोजन 1 s परमाणु कक्षकों से H_2 के कितने आण्विक कक्षक बन सकते हैं ?

1.16 आबन्ध एवं प्रति आबन्ध आण्विक कक्षकों से आप क्या समझते हैं ? H_2^+, H_2 और He_2 के आबंध कक्षकों में भाग लेने वाले इलेक्ट्रॉनो की संख्या दीजिए ?

1.17 पुस्तक में दिए गए आण्विक कक्षकों के उर्जा स्तर चित्र का प्रयोग करते हुए दिखाइए कि N_2 में त्रिबन्ध, F_2 तक में एकल बन्ध और Ne_2 में किसी भी बन्ध के न बनने की सम्भावना है।

1.18 आबन्ध कोटि से आप क्या समझते हैं ? He_2^+, O_2^- और O_2^+ आणिवक आयनों के आबन्ध कोटि की गणना करें।

1.19 आक्सीजन के अनुचुम्बकीय व्यवहार की व्याख्या उर्जा स्तर आरेख सहायता से करें।

1.20 संयोजक बन्ध सिद्धांत के पदों में निम्न प्रेक्षणों की व्याख्या करें।
(i) CCl_4 और $SiCl_4$ चतुष्फलकीय है।
(ii) BF_3 समतलीय है लेकिन NH_3 नहीं।
(iii) H_2S में HSH कोण H_2O में HOH कोण की अपेक्षा 90° के समीप है ?

एकक 2

ठोस अवस्था
(SOLID STATE)

ठोस द्रव्यों के अनेक गुण जिनका हम संसार में अनुभव करते हैं, वास्तव में उन अनेक तरीकों जिनमें परमाणु तथा अणुओं को एक साथ बांधा जा सकता है, और इन बन्धों में शक्ति के व्यंजक हैं। —विलियम ब्रैग

उद्देश्य

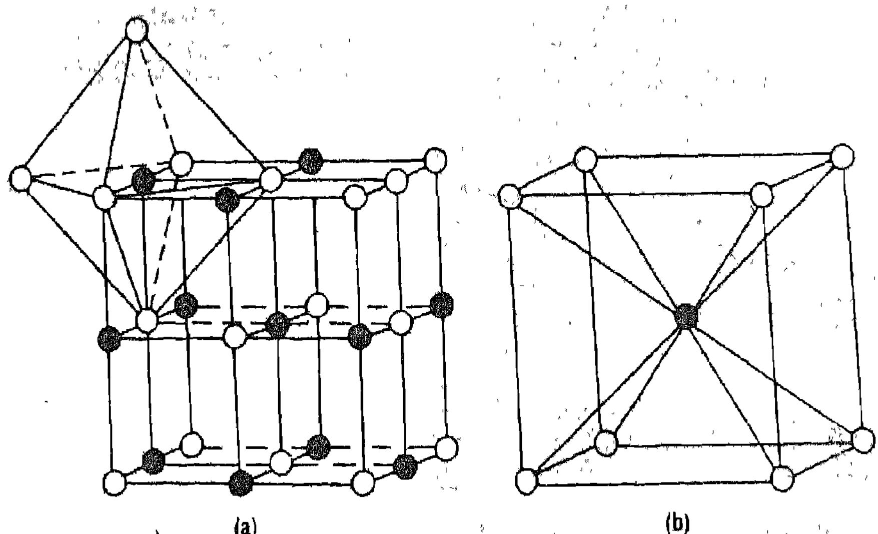
इस एकक में हम सीखेंगे

- साधारण आयनिक यौगिकों की संरचना;
- सिलिकेटों के घने संकुलित संरचना के आधार पर व्याख्या किए जाने वाले पदार्थों की संरचना;
- आयनिक त्रिज्याएँ;
- ठोसों में इलेक्ट्रॉनिक एवं परमाण्विक अपूर्णताएँ;
- चुम्बकत्व सहित उच्च चालकता तथा रवेदार ठोसों का गुणधर्म;
- अक्रिस्टलीय ठोसों के लक्षण।

हम रवेदार ठोसों के अभिलक्षणों तथा वर्गीकरण का अध्ययन पहले ही कर चुके हैं। विभिन्न रवेदार आकृतियों एवं रवों में संकुलन के अतिरिक्त हम ठोस अवस्था में बन्धन का भी संक्षिप्त अध्ययन कर चुके हैं। आयनिक, आण्विक , सहसंयोजक और धातु ठोसों के चार वर्ग हैं। यह वर्गीकरण बन्धन के अंतर से ही उत्पन्न होता है। संरचना एवं बन्धन सीधे ठोसों के गुणों को निर्धारित करते हैं। ठोसों का अध्ययन तकनीकी की दृष्टि से अधिक प्रासंगिक है। हम इस एकक में इस प्रकरण की व्याख्या उस समय करेंगे, जब हम रवेदार ठोसों (crystalline solid) के गुणों का जिक्र करेंगे। हम सिलिकेटों तथा अक्रिस्टलीय ठोसों (Non-crystalline solid) के संरचनात्मक पहलू का भी अध्ययन करेंगे। ये प्रकरण रवेदार ठोसों की भांति ही महत्वपूर्ण हैं।

2.1 साधारण आयनिक यौगिकों की संरचनाएँ

रवों की संरचनाओं का वर्णन उनके तत्वों के तुलना में बहुत अधिक कठिन है। कापर जैसे तत्व (फलक केन्द्रित घन (face centred cubic) में, सभी जालक बिन्दु कापर परमाणुओं द्वारा ग्रहण किए जाते हैं। यदि हम AB या AB_2 सूत्र वाले सरलतम आयनिक यौगिकों की सरचना पर विचार करें तो हमें A तथा B दोनों आयनों के व्यवस्था का वर्णन करना होगा। अब हम AB प्रकार के सरल आयनिक यौगिकी की जाँच



(a) (b)

2.1 (a) NaCl (b) CsCl की घनीय संरचनाएं

करते हैं। AB प्रकार के यौगिक सामान्यतया घनाकार होते हैं तथा—इनकी संरचना तीन प्रकार की संरचनाओं जैसे सीजियम क्लोराइड (CsCl), खनिज लवण (NaCl) तथा जिंक ब्लैड (ZnS) में से किसी एक प्रकार की हो सकती है। पहले दो प्रकार की संरचनाएँ चित्र 2.1 तथा सारणी 2.1 में प्रदर्शित है। सारणी 2.1 में समन्वय संख्याएँ (coordination number) दी गई है जिनसे एक आयन के चारों ओर विपरीत आवेश वाले आयनों की संख्या मालूम होती हैं।

सारणी 2.1

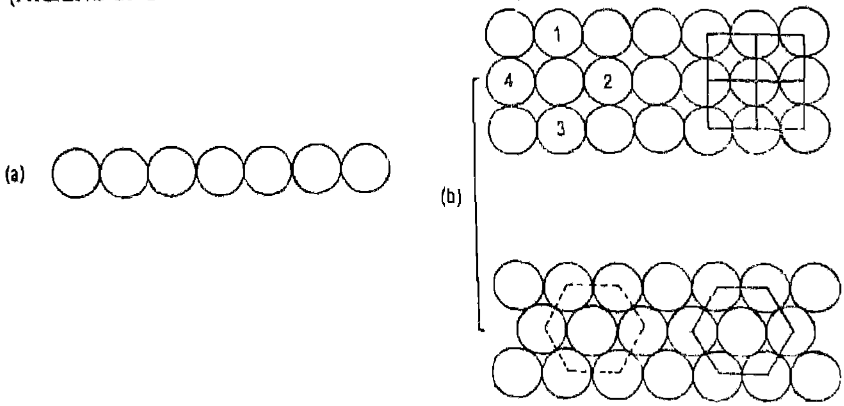
संरचना	वर्णन तथा उदाहरण	समन्वय संख्या	प्रति एकक सेट में *AB* एककों की संख्या
CsCl श्रेणी	Cl^- के घन के निकाय केन्द्र पर Cs^+ तथा Cs^+ के घन के निकाय केन्द्र पर Cl^- उदाहरण CsCl, CsBr, TlCl	Cs^+ 8 Cl^- 8	1
NaCl श्रेणी	Na^+ तथा Cl^- दोनों FCC जालक बनाते हैं तथा दोनों जालक आधे दूरी पर अन्तर्वेधी हैं उदाहरणार्थ, सभी सोडियम हैलाइड, AgCl, MgO	Na^+ 6 Cl^- 6	4

साधारण ताप एवं दाब पर, लीथियम सोडियम, पोटैशियम एवं रूबीडियम के क्लोराइड, ब्रोमाइड एवं आयोडाइड तथा सिल्वर के कुछ हैलाइडों की संरचना NaCl की संरचना के भाँति होती हैं तथीं इनमें समन्वयन संख्या 6 : 6 होती है; उच्च दाब पर इनकी संरचना 8 : 8 समन्वयन संख्या वाले संरचना में परिवर्तित हो जाती है। यह ध्यान रखें कि उच्च दाब समन्वय को बढ़ाता है। दूसरी ओर CsCl को 760 K तक गरम करने पर यह NaCl संरचना में परिवर्तित हो जाता है। AB_2 की तरह के कई यौगिक घनीय फ्लोराइड (CaF_2) संरचना में क्रिस्टलीकृत हो जाते हैं। CaF_2 संरचना में प्रत्येक F^- आयन, चार Ca^{2+} आयनों से तथा प्रत्येक Ca^{2+} आयन आठ F^- आयनों से समन्वयित रहते हैं। CaF_2 संरचना वाले उदाहरण SrF_2, CdF_2 और ThO_2 हैं। Na_2O में, प्रत्येक आक्साइड आयन आठ Na^+ आयनों तथा प्रत्येक Na^+ आयन चार आक्साइड आयनों से समन्वयित (एण्टीफ्लोराइट संरचना) रहते हैं।

2.2 घना संकुलित संरचना (close packed structure)

कई तत्व तथा यौगिक ऐसे होते हैं जिनकी परमाणु व्यवस्था को ठोस अवस्था में एक जैसे गोलों के घने संकुलन के आधार पर स्पष्ट किया जा सकता है। इससे उपलब्ध स्थान को अधिक सक्षम रूप से प्रयोग कर सकते हैं तथा ये अधिकतम घनत्व को प्राप्त करते हैं। (बाक्स देखिए) हम इसकी चर्चा ग्यारहवीं कक्षा में कर चुके हैं। रिक्त स्थानों (interstitial sites) की त्रिज्याएँ घन संकुलित संरचना में, उसमें उपस्थित गोलों के आकार से सम्बन्धित होती हैं। हम गोलों के त्रिज्याओं की गणना आसानी से कर सकते हैं। ये गोले अष्टफलकीय रिक्त स्थान (octahedral voids) को प्रदर्शित करते हैं तथा इनके त्रिज्या की गणंना रिक्त स्थान से गुजरने वाले अनुप्रस्थ काट पर आधारित होती है। यदि घने संकुलन में गोले की त्रिज्या R हो, तथा अष्टफलकीय आकार की त्रिज्या r हो, तो हम यह प्रदर्शित कर सकते हैं कि $r = 0.414$ R। चतुष्फलकीय आकार (tetrahedral shape) को प्रदर्शित करने वाले गोलों की त्रिज्या 0.225R होती है। अष्टफलकीय स्थान को ग्रहण करने के लिए (घने संकुलित संरचना को किसी भी प्रकार से प्रभावित न करते हुए) छोटे गोलों की त्रिज्या घन संकुलित संरचना को बनाने वाले बड़े गोलों की त्रिज्या के 0.414 गुने से अधिक नहीं होनी चाहिए। चतुष्फलकीय रिक्त, अष्टफलकीय रिक्त स्थान से छोटा होता है और इसलिए चतुष्फलकीय स्थान को बनाने वाले गोलों की त्रिज्या छोटी होती है।

क्रिस्टलों में रचक कणों का संकुलन
(PACKING OF CONSTITUENT PARTICLES IN CRYSTALS)



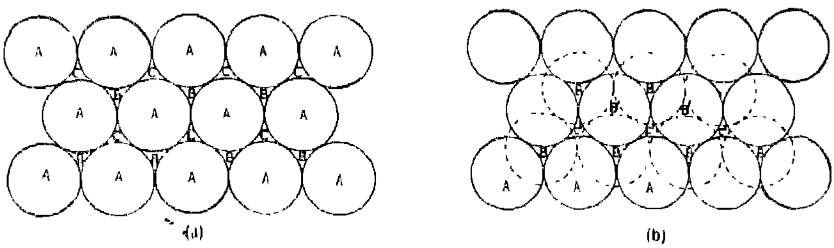
क्रिस्टलों के निर्माण में, रचक कण घनिष्टता के साथ संकुलित होते हैं। खाली स्थान का बहुत ही लाभकारी प्रयोग होता है और अधिकतम सम्भव घनत्व प्राप्त होता है क्योंकि रचक कण विभिन्न आकार के हो सकते है, इसलिए रचक कणों के संकुलन की विधियाँ भी उनके आकार के अनुसार परिवर्तित होती हैं हम यहाँ साधारण गोलीय कणों के सकुलन की विधियों की चर्चा करेंगे, जो क्रिस्टल के सामान्य रचक कणों के सकुलन के सान्निकट हैं। आगे, हम यहाँ संकुलन विधियों की चर्चा करते समय अपने को यहाँ समान आकार के गोलों तक ही सीमित रखेंगे। क्षैतिजवत् संरेखण के पंक्ति में ऐसे गोलों को रखने पर हम क्रिस्टल के कोरों का विकास करते हैं (चित्र 2.2 अ)। पक्तियों के संयोजन से हम क्रिस्टलो के फलकों का निर्माण कर सकते हैं। (चित्र 2.2 ब)।

पहली पंक्ति के संदर्भ में अन्य पंक्तियों का संयोजन दो प्रकार से कर सकते है :

1. संलग्न पंक्तियों में कण क्षैतिजवत तथा ऊर्ध्वाधर संरेखण प्रदर्शित कर सकते है इस प्रकार के संकुलन को वर्ग घन संकुलन कहते है।
2. प्रत्येक दूसरी पंक्ति में कण पहली पंक्ति के कणों के बीच अवनमनों में बैठते हैं तीसरी पंक्ति के कण पहली पंक्ति के कणों के साथ उर्ध्वाधर सरेखण (vertical alignment) रखते हैं और ऐसा ही आगे के पंक्तियो में भी होता है इस तरह की व्याख्या आगे के पंक्तियों में भी होता है इस तरह की व्याख्या षटफलकीय पैटर्न में भी मिलता है जिनको षटकोणीय घन संकुलन (hcp) कहते है।

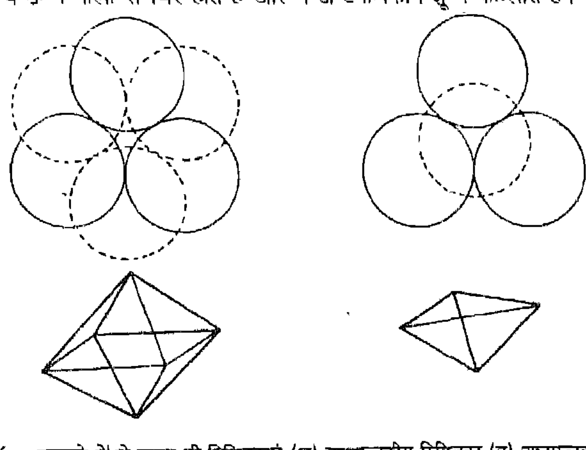
संकुलन की दूसरी विधि स्पष्ट रूप से अधिक सक्षम है उसमें गोलों का बहुत थोड़ा रिक्त स्थान बचता है। वर्ग घन संकुलन (square cube packing) में केन्द्रीय गोला चार अन्य गोलों के सम्पर्क में होता है। चित्र 2.2 द्विमीय संकुलन (two dimensional packing) में, षटकोणीय घना संकुलित पदों में अधिक दक्ष आधार पर हम त्रिवीमीय संकुलन (three dimensional packing) का अध्ययन षटकोणीय घन संकुलित परतों के पैटर्न पर करते है।

घन संकुलित पैटर्न चित्र 2.3 अ क्रिस्टल मे आधार परतो को प्रदर्शित करता है। इस परत में, गोलों को A से तथा गोलों के बीच खाली स्थानों को B तथा C से अंकित किया गया है। जैसा कि चित्र 2.3 अ मे प्रदर्शित है। यदि दूसरी परत के गोलों को पहली परत के गोलो पर उर्ध्वाधर समायोजित करके रखा जाए तो इसके रिक्त स्थान प्रथम परत के रिक्त स्थान को ढक लेगें। यह स्थानो के अक्ष्य रूप से भरने के समान होगे। यदि हम दूसरे परत को इस प्रकार व्यवस्थित करें जिससे कि इसके गोले प्रथम परत के B रिक्त स्थानों में समायोजित हो जाए तो C शून्य खाली रह जाते हैं जैसा कि इस योजना के अन्तर्गत कोई भी गोला उनमें नहीं रखा



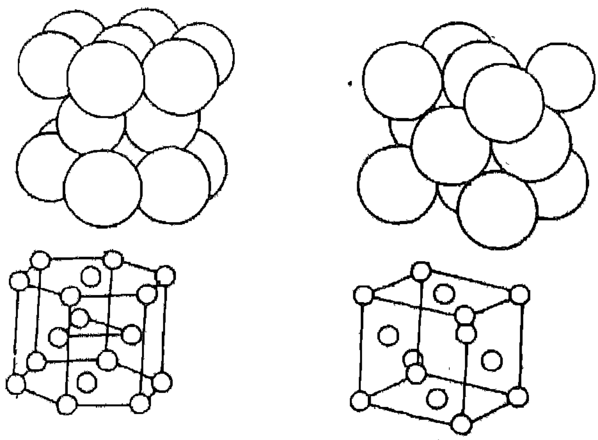
चित्र 2.3 गोले के घने संकुचन मे परते (a) षटभुजीय घने संकुचन वाली आधार परत।

जा सकता। (चित्र 2.3 ब) इस प्रकार दूसरी परत में, हम प्रथम परत के (शून्यो के ऊपर दूसरी परत को रखेगें। हम इन शून्यों को (दो विभिन्न परतो के दो शून्यों से बने हुए) C′ शून्य से जानते हैं। दूसरे परत से साधारण शून्य भी होगें इनका स्थान प्रथम परत के गोलों के ऊपर होंगे। हम उन्हें दूसरे परत के B′ शून्य कहेगे। जबकि प्रथम के B और C दोनों रिक्तियां आकार में त्रिकोणीय होती है। दूसरे परत के C′ शून्य प्रथम तथा द्वितीय परतो के दो त्रिकोणी शून्यो से संयोजन करते हैं। प्रथम तथा द्वितीय परतों के दो त्रिकोणीय शून्यों में से एक त्रिकोण शीर्ष ऊपर तथा दूसरा त्रिकोणीय शीर्ष नीचे होता है क्रिस्टलों में एक साधारण त्रिकोणीय 4 गोलो से घिरा होता है और यह चतुष्फलकीय शून्य अथवा छिद्र कहलाता है। C′ जैसे दोहरे त्रिकोणीय शून्य अन्य गोलों से घिरे होते हैं और ये अष्टफलकीय शून्य कहलाते हैं।



चित्र 2.4 जालको में दो प्रकार की रिक्तिकाएं (अ) चतुष्फलकीय रिक्तिका (ब) अष्टफलकीय रिक्तिका 2

यदि तीसरी परत दूसरी परत के ऊपर इस प्रकार रखी जाए जिससे गोले चतुष्टफलीय या B′ रिक्तियों को ढकते हों, तो हमें एक प्रकार का त्रिवीमीय घन संकुलन मिलता है ऐसे संकुलन में प्रत्येक तीसरे अथवा एकान्तर परतों में गोले उर्ध्वाधर रूप में संरेखित होते हैं अर्थात् तीसरी परत सीधे परत के बिल्कुल ऊपर है, चौथी परत दूसरी परत के ऊपर होती है और आगे भी ऐसा ही होता है। यह AB...AB... प्रकार का संकुलन कहलाता है। दूसरी तरफ यदि तीसरी परत के गोले अष्टफलकीय अथवा C′ रिक्तियों को ढकते हैं, तो एक ऐसा संकुलन मिलता है जिनमें प्रत्येक चौथी परत ऊर्ध्वाधर संरेखित होगी। इस प्रकार गोलों की ABC ABC पैटर्न मिलती है। दोनों विधियां समान रूप से सक्षम हैं यद्यपि कि इनके रूप विभिन्न होते हैं वे किसी भी लम्बाई तक दोहराये जा सकते हैं। गोलों के त्रिवीमीय संकुलन में, AB AB.... संकुलन षटकोणीय संकुलन (HCP) कहलाता है। CCP संकुलन FCC संकुलन जिनका वर्णन पहले किया गया है, से मिलते हैं। षटकोणीय और घनीय घना संकुलन क्रमशः संदर्श आरेखन चित्र 2.5 में दिए गए हैं। दोनों ही प्रकार के संकुलन को घना संकुलन कहते हैं क्योंकि वे उपलब्ध स्थानों का उपयोग करने में समर्थ होते हैं। दोनों में उपलब्ध आयतन का 74% भाग गोलों से भरा होता है। मालिब्डेनम, मैग्नीसियम तथा बेरिलियम के



चित्र 2.5 षटभुजीय तथा घनीय घने संकुलित जालकों का आरेख (त्रिविमीय)

क्रिस्टलों की संरचना (चित्र 2.5) HCP प्रकार की होती है। आयरन, निकेल, कापर, चांदी, सोना तथा एल्यूमिनियम CCP संरचना में क्रिस्टलीकृत होते हैं।

(यह देखा गया है कि घनीय घने संकुलन में प्रत्येक गोले आठ चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय शून्यों से घिरे होते है। अष्टफलकीय शून्यों की कुल संख्याएँ गोलों की संख्याओं के समान होते हैं परन्तु चतुष्फलकीय शून्यों की संख्याओं के दुगुने के बराबर होती हैं।)

समन्वय संख्या (Coordination number) चितियों के HCP तथा CCP विधियों में, एक गोला अपनी परत में छः अन्य गोलों के सीधे सम्पर्क में होता है। यह ऊपरी परत के 3 एवं निचली परत के 3 गोलों को भी सीधे स्पर्श करेगा इस प्रकार HCP तथा CCP चितियों में प्रत्येक गोले के 12 समीपस्थ पड़ोसी होते हैं इनकी समन्वय संख्या 12 कही जाती है। किसी क्रिस्टल जालक में रचक कण के समीपस्थ पड़ोसियो की संख्या इनकी समवन्वय संख्या कहलाती है। विभिन्न प्रकार के क्रिस्टलों में 4, 6, 8 और 12 समन्वय संख्याएँ सामान्य होती हैं।

2.2.1 घन संकुलित जालक से सम्बन्धित पदार्थों की संरचनाएँ (Structures of Substances related to close packed lattices)

घन संकुलित संरचना में क्रिस्टलीकृत होने वाले अक्रिय गैसें तथा धातुओं के अतिरिक्त अधिक संख्या मे अकार्बनिक यौगिकों की संरचनाएँ घने संकुलन से सम्बन्धित होती हैं। आयनिक यौगिकों में, एक प्रकार के आयन (एनायन) प्रायः घन संकुलित संरचनाएँ बनाते हैं और दूसरे आयन रिक्त स्थानों में चले जाते है। धातुओं के कई एलायों में, कुछ परमाणु ऐसे रिक्त स्थानों में रहते हैं।

घने संकुलित संरचनाओं के वर्णन से, हम साधारण आयनिक यौगिकों के संरचनाओं के संदर्भ में कुछ निष्कर्ष निकाल सकते हैं। उदाहरणार्थ, यदि घन AB सामान्य सूत्र वाले यौगिकों में B आयन घन संकुचित जालक बनाते हैं, तो विपरीत आवेश वाले A आयन सभी अष्टफलकीय रिक्त स्थान या आधे चतुष्फलकीय रिक्त स्थानों को ग्रहण कर सकते हैं। यदि यौगिकों का सूत्र A_2B हो तो सभी चतुष्फलकीय स्थल A आयनों द्वारा ग्रहण किये जाते हैं। अष्टफलकीय एवं चतुष्फलकीय रिक्त स्थानों के लिए समन्वय संख्या 6 तथा 4 होती हैं। घन संकुलित संरचना बनाने वाले आयनिक यौगिकों का प्रारूपी वर्णन सारणी 2.2 में दिया गया है।

सारणी 2.2

घनीय आयनिक ठोस

यौगिक	*घने संकुलित संरचना बनाने वाले आयन*	*रिक्त स्थान मे आयन*
NaCl	Cl^-, CCP संरचना बनाते हैं	सभी अष्टफलकीय शून्यों में Na^+
ZnS^-	S^{2-}, CCP संरचना बनाते है	एकांतर चुतष्फलकीय शुन्यों में Zn^{2+}
CaF_2	Ca^{2+}, CCP संरचना बनाते हैं	सभी चुतष्फलकीय शून्यों में F^-

आयरन आक्साइड FeO और Fe_3O_4l द्वारा रोचक संकुलन दिया जाता है। FeO, खनिज नमक (NaCl) संरचना वाले होते हैं और Fe^{2+} आयन को अष्टफलकीय स्थानों को ग्रहण करना चाहिए। परन्तु ये आक्साइड सदैव अरससमीकरणमितीय (non-stoichometric) होते है तथा उनका संघटन साधारणतया $Fe_{0.95}O$ (बुस्टाइट) होता है। हम इस संघटन को अष्टफलकीय शून्यों में स्थित थोड़े से Fe^{2+} आयनों को Fe^{3+} आयनों से स्थानांतरित कर प्राप्त कर सकते हैं। यदि हम FeO में आयनों के 2/3 भाग को Fe^{3+} में बदलते हैं तो संघटन $FeO . Fe_2O_3$ या Fe_3O_4 (मैग्नेटाइट) मिलता है। Fe_3O_4 में सभी Fe^{2+} आयन अष्टफलकीय स्थानों में तथा Fe^{3+} आयन समान रूप से अष्टफलकीय एवं चतुष्फलकीय स्थानों में बंटे रहते हैं। इस संरचना का दूसरा उदाहरण $MgFe_2O_4$ है जिसमें Mg^{2+} आयन Fe_3O_4 के Fe^{2+} आयनों को स्थानांतरित करते हैं। तथाकथित AB_2O_4 (उदाहरणार्थ $MgAl_2O_4$ और फेराइट्स जैसे $ZnFe_2O_4$) यौगिकों की साधारण स्पिनेल संरचना में, द्वि संयोजक धनायन (Mg^{2+}, Fe^{2+}) चतुष्फलकीय स्थानों में रहते हैं तथा त्रिसंयोजक आयन B^{3+} (Fe^{3+},Al^{3+}) अष्टफलकीय स्थानों में रहते हैं। स्पिनेल संरचना वाले कई फेराइट्स महत्वपूर्ण चुम्बकीय पदार्थ हैं जिनका उपयोग टेलीफोन या कम्प्यूटर के स्मृति चक्र (memory loops) में किया जाता है। Fe_3O_4 (चुम्बकीय) चुम्बक पत्थर (load stone) है जिसका प्रयोग प्राचीन यात्रियों द्वारा दिशा का ज्ञान करने हेतु किया जाता था।

हम पूर्व वर्णन से यह समझते हैं कि घने संकुलित संरचना में आयनिक आमाप संकुलन की प्रकृति को निर्धारित करते हैं। इस प्रकार, ZnS में छोटे Zn^{2+} आयन चतुष्फलकीय घन संकुलित जालक बनाते हैं। दूसरी ओर NaCl में, Na^+ आयन (जहां आयनिक आमाप लगभग समान है), अष्टफलकीय स्थान ग्रहण करते हैं, जबकि Cl^- आयन घनीय घन संकुलित (ccp) संरचना बनाते हैं। घने संकुलित संरचना के आयन (अथवा परमाणु) की समन्वय संख्या इसके तथा पड़ोसी आयनों की त्रिज्या के अनुपात पर निर्भर करती है। आयनिक यौगिकों में यह त्रिज्याओं का अनुपात धनायन तथा ऋणात्मक आयनों की एक त्रिज्याओं का अनुपात ($\frac{r^+}{r^-}$) होता है। धनायन तथा ऋणायन एक-दूसरे के उतने समीप पहुँच जाते हैं जितना एक दूसरे के अधिकतम कूलाम्ब आकर्षण के लिए उनकी त्रिज्याओं के अनुसार अनुमत होता है। धनायन अधिकतम सम्भव ऋणायनों से घिरे होने वाली प्रकृति के होते हैं और इसलिए त्रिज्या अनुपात के अधिकतम मान के लिए धनायन की समन्वय संख्या का मान अधिकतम होता है। जैसा कि पूर्व बताया गया है कि जब त्रिज्याओं का अनुपात 0.414 या इससे अधिक होता है, तो अष्टफलकीय समन्वय प्राप्त होता है। जब त्रिज्याओं का अनुपात 0.225 – 0.414 के बीच होता है तब समन्वयन चतुष्फलकीय होता है।

उदाहरण 2.1

यदि आप एक्स किरणों के विवर्तन से किसी तत्व के घनीय क्रिस्टल कोर जानते हैं तो यह प्रदर्शित कीजिए कि आप इसके घनत्व की गणना कैसे करेंगे।

हल

कोशिका कोर को 'a' पिकोमीटर (pm) मानते हैं।

एकक सेल का आयतन $= a^3(\text{pm})^3 = a^3 \times 10^{-30}\text{cm}^3$

एकक सेल का घनत्व $= \dfrac{\text{एकक सेल का द्रव्यमान}}{\text{एकक सेल का आयतन}}$

एकक सेल का द्रव्यमान = एकक सेल में परमाणुओं की संख्या × परमाणु का द्रव्यमान

$= z \times m$

प्रत्येक परमाणु का द्रव्यमान m $= \dfrac{\text{परमाणु संहति}}{\text{आवोगाद्रो संख्या}} = \dfrac{M}{N_0}$

एकक सेल का घनत्व $= \dfrac{z \times M}{a^3 \times N_0}$

यदि 'a' pm में हो तो घनत्व का मान $g\ cm^{-3}$ में आयेगा। एकक सेल का घनत्व वही होगा जो पदार्थ का घनत्व होता है। यदि घनत्व का मान दूसरे विधियों से ज्ञात हो तो हम इस विधि से आवोगाद्रो संख्या की गणना कर सकते हैं।

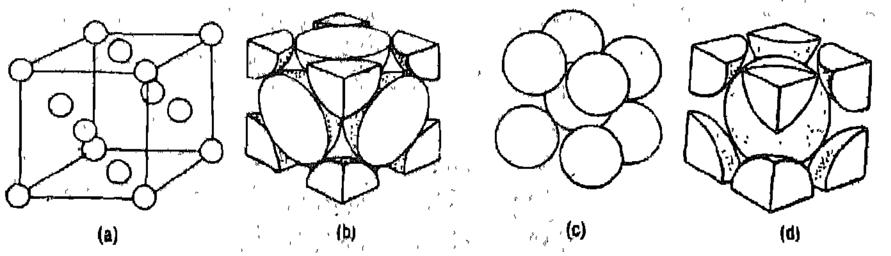
उदाहरण 2.2

किसी एकल परमाण्विक पदार्थ (तत्व) के विभिन्न घनीय एकक सेलों में परमाणुओं की संख्याओं की गणना करें।

हल

साधारण घनीय	1
BCC	2
FCC	4

साधारण घन के एकक सेल में यह संख्या 1 होती है, क्योंकि इसमें 8 कोने होते हैं, जिनका 8 घनों द्वारा साझा होता है। BCC में यह मान 2 होता है, क्योंकि इनमें एक निकाय के केन्द्र में होता है जिसका दूसरे किसी भी घन द्वारा साझा नहीं किया जाता है, इसके अतिरिक्त 8 कोनों पर होते हैं। यह ज्ञात करें कि FCC में यह 4 कैसे होते हैं (चित्र 2.6 देखें)।



चित्र 2.6 विभिन्न प्रकार की संरचनाए
(अ) फलक केन्द्रित घनीय संरचना अथवा घनीयघना संकुलित संरचना।
(ब) घनीय घने संकुलन में प्रति एकक ऐसा चार परमाणुओं को दर्शाने वाला त्रिविमीय दृश्य
(स) एकल परमाणु काया केन्द्रित घनीय संरचना
(द) काया केन्द्रित संरचना में प्रति एकक सेल दो परमाणु दर्शाने वाला त्रिविमीय दृश्य।

उदाहरण 2.3

एक तत्व BCC संरचना में सेल कोर 288 pm का है। तत्व का घनत्व 7.2 g/cm^3 है। 208g तत्व में कितने परमाणु होंगे ?

हल

एकक सेल का आयतन $= (288\ pm)^3 = (288 \times 10^{-12} m)^3$
$= 23.9 \times 10^{-24}\ cm^3$

208 g तत्व का आयतन $= \dfrac{208\ g}{7.2\ g\ cm^{-3}} = 28.8\ cm^3$

इस आयतन में एकक सेलों की संख्या
$= \dfrac{28.88}{23.9 \times 10^{-24}}$
$= 12.08 \times 10^{23}$ एकक

प्रत्येक BCC घन में 2 परमाणु होते हैं इसलिए 208g में कुल परमाणुओं की संख्या $2 \times 12.08 \times 10^{23} = 24.16 \times 10^{23}$ परमाणु होगी।

उदाहरण 2.4

तत्व A तथा B से बना एक यौगिक घनीय संरचना में क्रिस्टलीकृत होता है, जहाँ A परमाणु घन के कोनों पर तथा परमाणु फलक केन्द्र पर उपस्थित होते हैं। यौगिक का सूत्र क्या है ?

हल

A परमाणु 8 कोनों पर हैं, तथा प्रत्येक की 8 घनों द्वारा भागीदारी होती है। इसलिए A परमाणुओं की संख्या 8/8 = 1 है। B परमाणु 6 फलकों के केन्द्रों पर हैं और प्रत्येक का दो घनों से साझा होता है। इसलिए, B परमाणुओं की संख्याएं = (6/2) = 3 होगी।
अत: यौगिक का सूत्र AB_3 होगा।

2.3 आयनिक त्रिज्याएँ

आयनिक क्रिस्टलों का X-किरणों द्वारा अध्ययन से एकक सेलों की वीमाएँ ज्ञात की जाती हैं। हम एकक सेलों के वीमाओं से आयनों की त्रिज्याएँ (यह जानते हुए कि वे गोले हैं) प्राप्त कर सकते हैं। पाउलिंग द्वारा प्राप्त कुछ आयनों की त्रिज्याओं को हम नीचे पिकोमीटर (pm) में दिए हैं।

घनायन	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}
	60	95	133	148	160	65	99	50
ऋणायन	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}	S^{2-}		
	136	181	195	216	140	184		

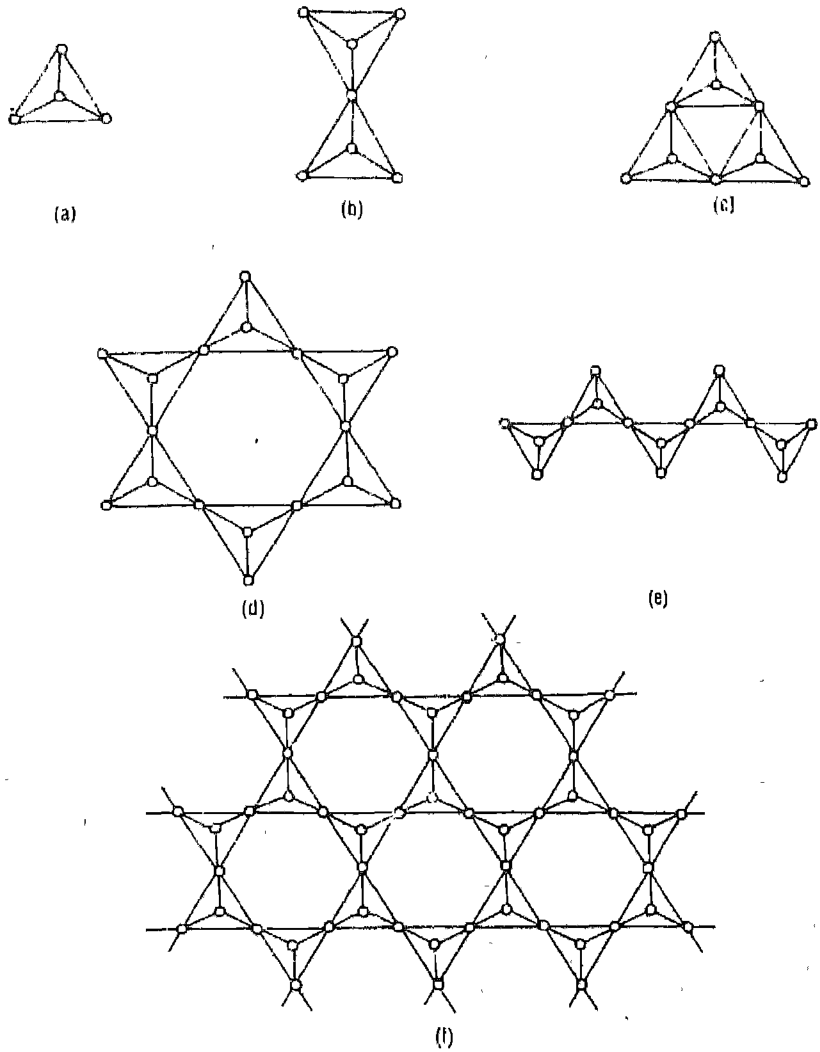
प्रेक्षित अन्तरा-आण्विक दूरिओं (pm में) तथा आयनिक त्रिज्याओं की गणना किए गए मानों के बीच अच्छा मेल प्राप्त होता है।

	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
गणना किए गए (त्रिज्याओं का योग)	276	314	329	350
प्रेक्षित दूरी	281	314	329	347

(ऊपर दी गई आयनिक त्रिज्याएँ अनुमानित प्रवृत्ति को प्रदर्शित करती हैं। ग्रुप में परमाणु संख्या के बढ़ने के साथ (अर्थात् $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > I^- > Br^- > Cl^- > F^-$) त्रिज्या बढ़ती है। एक ही आवर्त में समइलेक्ट्रानी आयनों की त्रिज्या आयन पर आवेश के साथ (उदाहरणार्थ, $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$) घटती है।

2.4 सिलिकेट

सभी सिलिकेटों के बनाने वाले आधारभूत एकक चतुष्फलकीय SiO_4 हैं। सिलिकेटों की संरचनाएँ दूसरी आक्साइड संरचनाओं की तुलना में संकुलन कम घनी होती है। चतुष्फलक कई तरीकों से बंध सकते हैं। SiO_4 चतुष्फलकों के कोनों की संख्या (0, 1, 2, 3, या 4) जो कि दूसरे चतुष्फलकों के साथ साझे में हैं, पर निर्भर करने वाले कई प्रकार के सिलिकेट एकल या द्वि शृंखलायुक्त, रिंग, शीट या त्रिविमीय जालक प्राप्त



चित्र 2.7 सिलिकेट संरचनाओं में एनायन : (a) SiO_4^{4-} (b) $(Si_2O_7)^{6-}$ (c) $(Si_3O_9)^{6-}$ (d) $(Si_6O_{18})^{12-}$ (e) $(SiO_3^{2-})_n$ श्रृंखला (f) $(Si_2O_5^{2-})_n$ परत

किए जा सकते हैं (चित्र 2.7)। SiO_4 में सिलिकान को एल्यूमिनियम से स्थानांतरित करके एलूमिनो सिलिकेट प्राप्त किए जा सकते हैं।

साधारण आर्थो सिलिकेटो में SiO_4 चतुष्फलक दूसरों के कोनों से साझेदारी नहीं करते हैं (उदाहरण Mg_2SiO_4)। जब दो SiO_4 चतुष्फलक एक कोने (सामान्य आक्सीजन) के साथ साझा करता है, तो द्वीप

संरचना बनती है। पाइरोसिलिकेट $(Si_2O_7)^{6-}$ द्वीप संरचना के उदाहरण हैं। वलय ऋणायन या श्रृंखला ऋणायन तब प्राप्त होते हैं। जब प्रत्येक SiO_4 चतुष्फलक के दो आक्सीजन दूसरो के साथ साझा करते हैं। $(Si_3O_9)^{-6}$ और $(Si_6O_{18})^{12-}$ सामान्य वलय ऋणायन है। बेरिल, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ एक खनिज है जिसमें वलय ऋणायन पाए जाते हैं। पाइरोक्सीन (उदाहरणार्थ $MgCaSi_2O_6$) में श्रृंखला ऋणायन उपस्थित होते हैं। ऐस्बेस्टस में भी सिलिकेट होती है। द्विविमीय शीट संरचना तब बनते हैं जब प्रत्येक SiO_4 चतुष्फलक के तीन कोने साझे में रहते हैं। जब SiO_4 चतुष्फलक के सभी चारों कोने साझे में होते हैं, तो हमें त्रिविमीय फलक (three dimensional sheets) मिलता है जिनसे विभिन्न प्रकार के सिलिका (क्वार्टज, ट्रिडीमाइट और क्रिस्टोबेलाइट) बनते हैं।

2.5 ठोसो में त्रुटियाँ (imperfection in solids)

क्रिस्टलों मे शून्य केल्विन पर पूर्ण क्रम अथवा न्यूनतम ऊर्जा की अवस्था पाई जाती है। 0K से ऊपर किसी अन्य ताप पर पूर्ण क्रम से कुछ विचलन होगा। पूर्ण क्रमित व्यवस्था से किसी भी प्रकार का विचलन क्रिस्टलों में अव्यवस्था का कारण होता है। क्रिस्टल अशुद्धियों के कारण अतिरिक्त रूप से अनियमित हो सकते है। अपूर्णता अथवा त्रुटि पद का प्रयोग साधारणतया क्रिस्टलो में परमाणुओं के पूर्णरूपेण आवर्ती व्यवस्था से विचलन को प्रदर्शित करने के लिए किया जाता है। विद्युत चालकता (Electric Conductivity) और यांत्रिक शक्ति जैसे ठोसों के कई गुणों की व्याख्या संरचना के आधार पर नहीं की जा सकती। त्रुटियाँ केवल क्रिस्टलों के गुणों को ही परिवर्तित नहीं करते बल्कि यह नये गुणों को भी उत्पन्न कर सकते हैं।

2.5.1 इलेक्ट्रॉनिक त्रुटियाँ (electronic imperfections)

इलेक्ट्रॉनों को ठोसों में त्रुटियों के रूप में समझना विचित्र प्रतीत होता है। ऐसा वर्गीकरण कई परिघटनाओं के समझने में लाभदायक होता है। पूर्ण सहसंयोजक या आयनिक क्रिस्टलों (जैसे Si/NaCl) में 0K पर इलेक्ट्रॉन पूर्णरूपेण भरे हुए न्यूनतम ऊर्जा अवस्था में उपस्थित होते हैं। संयोजक इलेक्ट्रॉन (valence electrons) का वितरण रासायनिक बन्धों के प्रकृति पर निर्भर करता है। वे आयनिक रवों में मुख्यतया विद्युन ऋणात्मक घटकों (electronegative components) के इर्द गिर्द होते हैं। 0K के ऊपर कुछ इलेक्ट्रॉन ताप द्वारा निर्धारित उच्च ऊर्जा अवस्था को ग्रहण कर सकते हैं। इस प्रकार 0K के ऊपर शुद्ध सिगिकान के रवों मे कुछ इलेक्ट्रॉन ताप के कारण सहसंयोजक बन्धों से स्वतंत्र हो जाते है। ये इलेक्ट्रॉन रवों में चलने में स्वतन्त्र होते हैं, तथा सिलिकोन में विद्युत चालकता के लिए जिम्मेदार हैं। इलेक्ट्रॉन के निकलने से इलेक्ट्रॉन न्यून बन्ध (electron deficient bond) बनते है जिनको छिद्र (hole) कहते हैं। ये और भी विद्युतचालकता उत्पन्न कर सकते हैं लेकिन विद्युत क्षेत्र मे होल की गति इलेक्ट्रॉनो की गति की दिशा के विपरीत होती है। इलेक्ट्रॉनों तथा होलो को ठोसों में इलेक्ट्रॉनिक त्रुटियों से जाना जाता है। इलेक्ट्रॉन तथा होल को सामान्यतया e तथा h से प्रदर्शित किया जाता है इनके सांद्रता को n तथा p से प्रदर्शित किया जाता है। सिलिकान तथा जर्मेनियम के शुद्ध क्रिस्टलों में इलेक्ट्रॉनों तथा छिद्रों की सांद्रता समान होती है, ऐसे सह संयोजक क्रिस्टलों में, इलेक्ट्रॉनों तथा होलों को वरणात्मक रूप से कुछ निश्चित अशुद्धियों के द्वारा उत्पन्न किया जा सकता है।

जर्मेनियम तथा सिलिकान ग्रुप 14 के तत्व हैं। इसलिए इनमें अभिलाक्षणिक संयोजकता (characteristic valency) 4 होती है और हीरे के समान ये चार बंध बनाते हैं। अधिकतर ठोस अवस्था के पदार्थ, ग्रुप 13 और 15 या 12 और 16 के तत्वों के संयोजन से बनाये जाते है। ऐसा Ge और Si के समान औसत संयोजकता 4 को प्राप्त करने के लिए किया जाता है। समूह 13 और 15 के यौगिकों के

सामान्य उदाहरण InSb, AlP और GaAs हैं। ZnS, CdS, CdSe तथा HgTe, 12-16 ग्रुप के यौगिकों के उदाहरण हैं। इन यौगिकों में, बन्ध पूर्णरूपेण सहसंयोजक नहीं होते और आयनिकता दोनों तत्वों के विद्युत ऋणात्मकता पर निर्भर करती है। 13-15 और 12-16 विद्युत यौगिक रोचक विद्युत एवं प्रकाशीय गुणों को प्रदर्शित करते हैं, जिनका उपयोग इलेक्ट्रानिक उद्योगों में विभिन्न प्रकार के अनुप्रयोगों में किया जाता है।

2.5.2 परमाण्विक त्रुटियाँ (Atomic Imperfections)

यदि क्रिस्टलों में त्रुटियाँ एक परमाणु अथवा परमाणुओं के समूह के पड़ोस में आवर्ती व्यवस्था से विचलन के कारण होती है, तो त्रुटियों को बिन्दु त्रुटि (point defect) कहते हैं। आवर्तता से विचलन यदि एक रवों के सूक्ष्म भागों तक सीमित रहता है, तो वे जालक त्रुटियों (lattice imperfection) कहलाती हैं। जालक त्रुटियाँ रेखाओं के अनुदिश रैखिक त्रुटि (linear defect) तथा सतह के अनुदिश समतल त्रुटि (plane defect) से जानी जाती हैं। रैखिक त्रुटि को प्रभ्रंश (dislocations) भी कहते हैं। रवों में कुछ परमाण्विक त्रुटियाँ सारणी 2.3 में दी गई हैं।

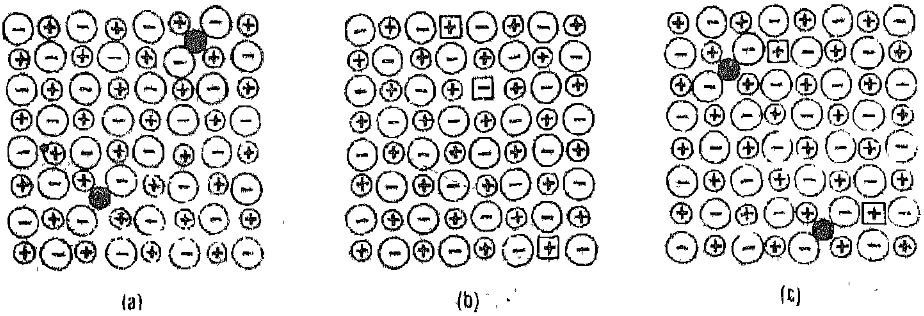
सारणी 2.3

रवों में परमाण्विक त्रुटियाँ (बिन्दु त्रुटि Point defects)

त्रुटियाँ	*त्रुटियों की प्रकृति*
शाट्की त्रुटि (Schottky defect)	साधारण जालक फलक से परमाणु अथवा आयन निकल जाते हैं।
अंतराली (Interstitial)	सामान्य तौर पर खाली अन्तराली स्थान में परमाणु अथवा आयन होते हैं
फ्रेंकल त्रुटि (Frenkel defects)	जालक मे परमाणु अथवा आयन जिनके अंतराली स्थानों में विस्थापन से संयोजकता उत्पन्न होती है।

2.5.3 बिन्दु त्रुटि (Point defect)

जब एक परमाणु साधारण जालक द्वारा खो दिया जाता है तब एक जालक संयोजकता (शाट्की त्रुटि schottky defect) बनाती है। रससमीकरणमितीय आयनिक यौगिकों में वैद्युत उदासीनता (electro neutrality) बनाए रखने के लिए एक आयन के रिक्ति की पूर्ति दूसरे विपरीत आवेश वाले आयन की रिक्ति से होती है (चित्र 2.8)। इस प्रकार एल्कली हैलाइडों में धनायन तथा ऋणायन की रिक्तिकाएँ समान संख्या में उपस्थित रहती हैं। NaCl में कमरे के ताप पर लगभग 10^6 शाट्की युग्म प्रति cm^3 होते है। एक cm^3 में लगभग 10^{22} आयन होते हैं इसलिए प्रति 10^{16} आयनों के लिए एक शाट्की त्रुटि होगी। क्रिस्टलों में अधिक संख्या में शाट्की त्रुटि की उपस्थिति इसके घनत्व को प्रभावी रूप से कम कर देती है। परमाणु (तथा आयन) जो कि रवों में साधारणतया रिक्त स्थान ग्रहण करते हैं, अन्तराली (interstitials) कहलाते हैं।



चित्र 2.8 (a) अंतराली (b) शाटकी त्रुटि (c) फ्रेंकल त्रुटि। वर्ग रिक्तिकाओं को प्रदर्शित करते हैं तथा काले वृक्ष अन्तरावली प्रदर्शित करते हैं।

अन्तरालियो को निर्धारित करने वाला महत्वपूर्ण कारक परमाणु का आमाप (atomic size) है, क्योंकि वे साधारणतया शून्यों (रिक्त स्थानों) में जाते हैं जैसा कि उनका जिक्र पहले ही हो चुका है। ऊपर बताये गये दो आधारभूत प्रकार की बिन्दु त्रुटियों (शाटकी तथा अंतराली) के संयोजन से संकर प्रकार की त्रुटियां बन सकती हैं। इन्हें सामान्यतया फ्रेन्कल त्रुटि (frenkel defect) कहते हैं। यह आयनिक यौगिकों में होती हैं। चित्र 2.8 में शाट्की तथा अंतरालियो के साथ फ्रेन्कल त्रुटि को भी प्रदर्शित किया गया है। शुद्ध एल्कली हैलाइडों में फ्रेन्कल त्रुटि नहीं होता है क्योंकि आयन अंतराली स्थानों में प्रवेश नहीं कर सकते। सिल्वर हैलाइड में फ्रेन्कल त्रुटि Ag^+ आयन के कम आमाप के कारण होता है। शाकी त्रुटियों के विपरीत फ्रेन्कल त्रुटियाँ ठोसों के घनत्व को परिवर्तित नहीं कर सकती। कुछ आयनिक ठोसों (जैसे AgBr) में शाट्की तथा फ्रेन्कल दोनों प्रकार की त्रुटियाँ पाई जाती हैं।

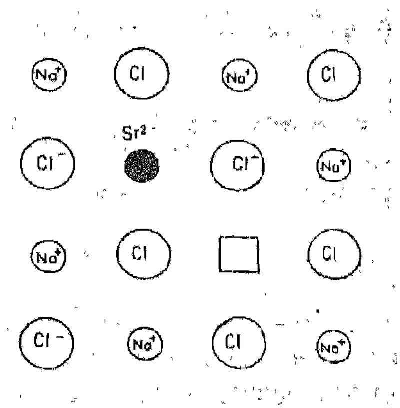
अनेक प्रकार के अरससमीकरणमितीय अकार्बनिक यौगिक होते हैं, जिनमें एक घटक का आधिक्य या कमी होती है। ऐसे ठोस जिनमें आदर्श रससमीकरणमितीय संघटन से विचलन होता है ठोसों के एक महत्वपूर्ण ग्रुप को बनाते हैं। उदाहरणार्थ, वैनेडियम आक्साइड, VO_x में x 0.6 और 1.3 के बीच कहीं भी हो सकता है। कुछ ऐसे भी ठोस हैं जिनको रससमीकरणमितीय संघटन में बनाना कठिन होता है। इस प्रकार FeO जैसे यौगिकों में आदर्श संघटन मितस्थायी (metastable) (साधारणतया Feo. 950) होता है।

जिंक आक्साइड उच्च ताप पर आक्सीजन को उत्क्रमणीय (reversible) रूप में खो देता है और इसका रंग पीला हो जाता है। धातु का अधिकांश भाग अंतराली (interstitial) होता है जिससे इलेक्ट्रॉन पड़ोस में ट्रैप हो जाते हैं। अरसमीकरणमितीय ZnO की बढ़ी हुई विद्युत चालकता उन इलेक्ट्रॉनों से उत्पन्न होती है। एल्कली हैलाइडों में ऋणायन रिक्तिका क्षार धातुओं के वाष्प के वातावरण में इन रवों को गर्म करने से उत्पन्न होते हैं। जब धातु के परमाणु एल्कली हैलाइड रवों के सतह पर निक्षेपित होते हैं तो हैलाइड आयन सतह पर विसरित होते हैं और धातु परमाणुओं से संयुक्त होते हैं। क्षार धातुओं के आयनीकरण से उत्पन्न इलेक्ट्रॉन तब रवों में विसरित होते हैं और ऋणायन रिक्तिका से संयुक्त होते है। ऋणायन रिक्तिका में ट्रैप इलेक्ट्रॉन F केन्द्र कहलाते हैं। इनसे कई रोचक गुण उत्पन्न होते हैं। इस प्रकार KCl में पोटैशियम का आधिक्य रवों को बैंगनी (violet) और LiCl में Li का आधिक्य इसको गुलाबी बनाता है.

अब तक हमने उन बिन्दु त्रुटियों की चर्चा की है जहां बाह्य परमाणु या अशुद्धियां नहीं थीं। बाह्य परमाणु रवों में अंतराली या प्रतिस्थापित स्थान ग्रहण कर सकते हैं। प्रतिस्थायी ठोस विलयन में, अशुद्धियों

की इलेक्ट्रॉनिक संरचना महत्वपूर्ण होती है जबकि बाह्य परमाणुओं का आकार प्रतिस्थापित ठोस विलयन के निर्माण को निर्धारित करते हैं ग्रुप 13 अथवा ग्रुप 15 के अशुद्धियों का ग्रुप 14 के तत्वों जैसे Ge या Si के साथ विलयन इलेक्ट्रॉनिक औद्योगिकी में अधिक महत्वपूर्ण हैं। (ट्रांजिस्टरों के बनाने में) ग्रुप 13 के तत्व जैसे Ga तथा Al,ग्रुप 15 के तत्व जैसे P और As, Ge अथवा Si में प्रतिस्थापन कर सकते हैं। ग्रुप 15 के तत्व में एक अधिक संयोजक इलेक्ट्रॉन होता है (Si या Ge की तुलना में) यह अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन चार सहसंयोजक बन्ध जो कि ग्रुप 14 के तत्वों द्वारा बनते हैं, के बनने के बाद बच जाता है। इस अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन से इलेक्ट्रॉनिक संचालन उत्पन्न होता है। ग्रुप 13 के तत्व जिनमें केवल तीन संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं, इलेक्ट्रॉन न्यून बन्ध या होल बनाते है। ऐसे होल रवों में बन सकते है जिनसे विद्युत चालकता उत्पन्न होती है। अशुद्ध सिलिकान तथा जर्मेनियम अर्द्धचालक हैं, जिनकी चालकता ताप बढ़ने के साथ बढ़ जाती हैं।

आयनिक ठोसों में त्रुटियों के बनाने की सामान्य विधि अशुद्ध आयनों का इनसे संयोग है।यदि वाह्य आयन मूल परमाणु की अपेक्षा विभिन्न संयोजक अवस्था में हो तो रिक्त स्थान बन जाते हैं। इसके उदाहरण वे यौगिक हैं जहाँ अन्तराली या रिक्त स्थान आयनिक ठोसों से अशुद्धियों के संयोग द्वारा उत्पन्न किए जाते हैं। उदाहरणार्थ, AgCl से $CdCl_2$ का संयोग (या NaCl से $SrCl_2$ का संयोग) ठोस विलयन बनाते हैं जहाँ द्वि संयोजक धनायन cd^{2+} (या Sr^{2+}) रिक्त स्थान उत्पन्न करते हैं जो द्वि संयोजक आयनों की संख्या के समान होते हैं (चित्र 2.9)।



चित्र 2.9 NaCl में Na^+ के Sr^{2+} से प्रतिस्थापन द्वारा कटायन रिक्तिका बनाना।

2.6 ठोसों के गुण

ठोसों के गुण, संरचना तथा संघटन में निकट सम्बन्ध होता है। अब हम ठोसों के कुछ महत्वपूर्ण गुणों की जांच करेंगे। ठोसों के कुछ गुणों का उपयोग इलेक्ट्रॉनिक एवं चुम्बकीय युक्तियों जैसे ट्रांजिस्टर, कम्प्यूटर, टेलीफोन इत्यादि में होता है।

2.6.1 विद्युत गुण (electrical properties)

विद्युत चालकता पर आधारित ठोसों को मुख्य रूप से तीन प्रकारों में वर्गीकृत किया गया है, धातु, कुचालक और अर्द्धचालक। ठोसों की चालकता कहीं भी धातुओं में 10^8 ohm^{-1} cm^{-1} से सुचालकों में 10^{12} ohm^{-1} cm^{-1} तक परिवर्तित होती है। ठोसो में विद्युत चालकता इलेक्ट्रॉन तथा होलो की गति (इलेक्ट्रॉनिक चालकता) या आयनों की गति (आयनिक चालकता) से होती है। शुद्ध क्षार धातुओं के हैलाइड जैसे पदार्थ, जिनमें चालकता केवल आयनों के कारण होती है, साधारणतया कुचालक होते हैं। परन्तु रिक्तियों या दूसरी त्रुटियों की उपस्थिति आयनिक ठोसों की चालकता को प्रभावकारी रूप से बढ़ाती है।

धातुओं के विपरीत, अर्द्धचालकों अथवा कुचालकों की चालकता मुख्यतया अशुद्धियो तथा त्रुटियों से निर्धारित होती है। त्रुटियों के आयनीकरण से उत्पन्न इलेक्ट्रॉन एवं होल चालकता में योगदान करते हैं। सारणी 2.4 में, हम कुछ रोचक संक्रमण धातुओं के आक्साइडों के वैद्युत गुणों का संक्षिप्त विवरण दिए हैं। यह विवरण ऐसे पदार्थों में पाए जाने वाले भारी परिवर्तन को दर्शाता है, सल्फाइडों में भी इस प्रकार के लक्षण

सारणी 2.4

संरूपक संक्रमण आक्साइडों के वैद्युत गुण

TiO (M)	VO (M)	M_nO (I)	FeO (I)	CaO (I)	NiO (I)	CuO (I)
Ti_2O_3 (M.I)	V_2O_3 (M–I)	Cr_2O_3 (I)	Mn_2O_3	Fe_2O_3 (I)		
TiO_2 (I)	VO_2 (M.I)	CrO_2 (M)	MnO_2 (I)			
	V_2O_5 (I)					

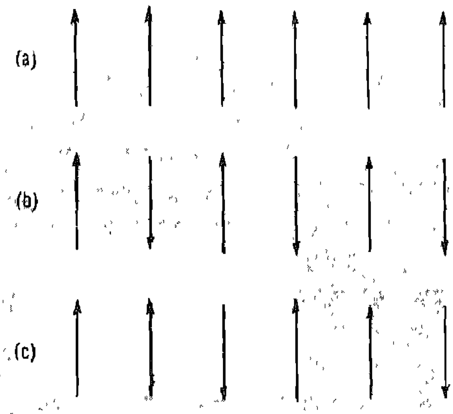
M = धातु, I = कुचालक; M – I निश्चित ताप पर धातु गुण से कुचालक गुण तक संक्रमण होता है।

होते हैं। यह विशेष रूप से NaCl सरचना वाले संक्रमण धातुओं के मोनोक्साइडों के वैद्युत गुणो मे प्रभावी अन्तर होता है, कुछ धातु हैं जबकि अन्य अर्द्धचालक या कुचालक होते है। Re_3O आक्साइड में तांबा के समान चालकता होती है तथा इनका रूप भी समान होता है।

2.6.2 चुम्बकीय गुण (magnetic properties)

पदार्थों को विभिन्न कक्षाओं में बांटा जा सकता है। यह वर्गीकरण उनके चुम्बकीय क्षेत्र में प्रतिक्रिया पर निर्भर करता है। प्रतिचुम्बकीय (diamagnetic) पदार्थ जैसे TiO_2, NaCi और बेंजीन चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा कम प्रतिकर्षित होते हैं। अनुचुम्बकीय (paramagnetic) पदार्थों में स्थाई चुम्बकीय द्वि ध्रुव अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाले परमाणु, आयन अथवा अणुओं (जैसे Cu^{2+}, Fe^{2+}) की उपस्थिति के कारण होता है और ये पदार्थ चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा आकर्षित होते हैं परन्तु वे चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में अपने चुम्बकीय गुण को खो देते हैं। अनुचुम्बकीय पदार्थों के विपरीत फेरो में गनेटि लौह चुम्बकीय पदार्थ स्थाई चुम्बकत्व प्रदर्शित करते हैं। इनमें यह गुण तब भी रहता है जब चुम्बकीय क्षेत्र को हटा लिया जाय (उदाहरणार्थ, Fe, CrO_2)। एक बार ऐसे पदार्थ चुम्बकीय होने के बाद स्थाई रूप से चुम्बकीय रहते हैं। आयरन, कोबाल्ट तथा निकेल ऐसे तीन तत्व हैं जो कमरे के ताप पर भी लौह चुम्बकीय रहते हैं। CrO_2 वह आक्साइड है जिसका प्रयोग कैसेट रेकार्डर में चुम्बकीय टेप बनाने के लिए होता है।

चुम्बकीय आघूर्ण एक ही दिशा में स्वत: संरेखित होकर लोह चुम्बकत्व उत्पन्न करता हैं। यदि आघूर्ण का संरेखण पूरक के रूप में होता है, जिससे परिणामी आघूर्ण शून्य हो, तब हमें पदार्थ एण्टीफेरोचुम्बकत्व (जैसे Fe_3O_4) प्राप्त होता है। फेरोचुम्बकत्व तभी होता है जबकि आघूर्णों का संरेखण समानान्तर अथवा असमानान्तर दिशाओं में असमान संख्या में होता है जिससे कि परिणामी आघूर्ण उत्पन्न होता है। (उदाहरणार्थ, Fe_3O_4, फेराइट्स M^{2+}, Fe_2O_4, जहां M = Mg, Cu, Zn इत्यादि)। चित्र 2.10 में फेरो, एण्टीफेरो और फेरी चुम्बकों में चुम्बकीय आघूर्णों का संरेखण प्रदर्शित करता है सभी चुम्बकीय ठोस (फेरो चुम्बकीय तथा एण्टी फेरो चुम्बकीय) कुछ तापों पर घूर्णन की अनियमितता के कारण अनुचुम्बकीय अवस्था में बदल जाते हैं। 850K. पर फेरी चुम्बकीय Fe_3O_4 अनुचुम्बकीय हो जाते हैं।



चित्र 2.10 चुम्बकीय आघूर्णों का योजनाबद्ध संरेखण

फेरो चुम्बक

एन्टीफेरो चुम्बक

फेरी चुम्बक

कुछ संक्रमण तत्वों के आक्साइडों के चुम्बकीय गुण सारणी 2.5 में दिखाए गए हैं।

सारणी 2.5

सामान्य संक्रमण धातु ऑक्साइडों का चुम्बकीय गुण

TiO (p)	VO (p)		MmO (af)	FeO (af)	CoO (af)	NiO (af)
Ti_2O_3 (p)	V_2O_3 (af)	Cr_2O_3 (af)	Mn_2O_3 (af)	Fe_2O_3 (af)	Co_3O_4 (af)	CuO (p)
TiO_2 (d)	VO_2 (p)	CrO_2 (f)	MnO_2 (af)	Fe_3O_4 (fe)		
	V_2O_3 (d)					

p = अनुचुम्बकीय, af एण्टी फेरोमैग्नेटिक, fe = फेरीचुम्बकीय, f = फेरोचुम्बकीय।

2.6.3 वैद्युत स्थिरांक गुण (dielectric properties)

कुचालकों में, इलेक्ट्रॉन व्यक्तिगत परमाणुओं अथवा आयनों से घनिष्टता के साथ बंधे होते हैं और वे साधारणतया वैद्युत क्षेत्र में गति नहीं करते। फिर भी द्वि ध्रुव उन आवेशों में स्थानांतरण के कारण बनते हैं जिनसे आवेशों में ध्रुवीकरण उत्पन्न होते हैं।

(i) ये द्विध्रुव स्वयं एक क्रमबद्ध ढंग से संरेखित हो सकते हैं जिससे रवों में परिणामी द्विध्रुव उत्पन्न हो जाते हैं।

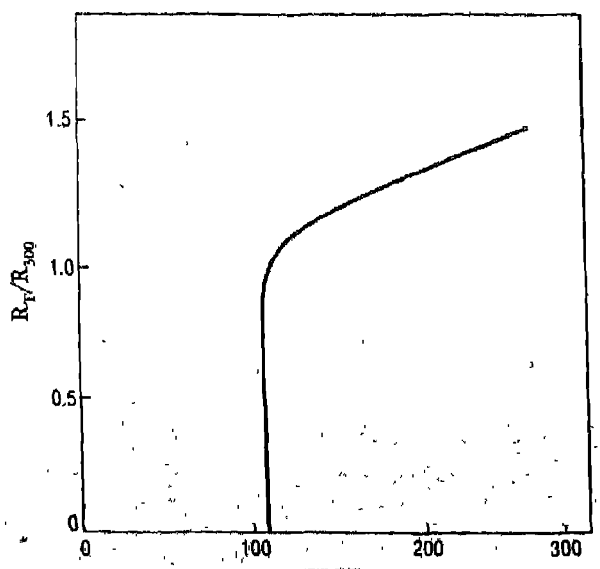
(ii) वे स्वयं उस ढंग में संरेखित हो सकते हैं जिससे द्विध्रुव आघूर्ण एक दूसरे को उदासीन करते हों।

(iii) यह भी सम्भव है कि रवों में कोई भी ध्रुव न हों, लेकिन केवल आयन उपस्थित हों। जिन रवों में प्रथम स्थिति होती है, वे पिजो वैद्युतकता (piezoelectricity) प्रदर्शित करते हैं। रवों में यांत्रिक प्रतिबल (mechanical stress) के द्वारा विकृति उत्पन्न हो जाती है, तो आयनों के विस्थापन के कारण वैद्युत क्षेत्र उत्पन्न होते हैं या इसके विपरीत यदि रवों पर वैद्युत क्षेत्र लगाया जाता है तो परमाण्विक विस्थापन भी होते हैं तथा यह यांत्रिक तनाव भी उत्पन्न करता है इस प्रकार पिजो वैद्युत रवे यांत्रिक वैद्युत ट्रांसड्यूसर (mechanical electrical transducer) की भांति व्यवहार करते हैं। ऐसे रवों का रेकार्ड प्लेयरों में प्रयोग होता है। वे दाब लगाने पर वैद्युत संकेत देते हैं। कुछ ध्रुवीय रवों को गर्म करने पर अल्प मात्रा में विद्युत धारा या ताप विद्युत (thermal electricity) उत्पन्न होती है।

कुछ पिजो-वैद्युत रवो में द्विध्रुव स्थाई रूप से संरेखित (स्वत ध्रुवीय self polarised) हो जाते हैं। यहां तक कि वे वैद्युत क्षेत्र की अनुपस्थितियों में भी ध्रुवीय रहते हैं और इनके ध्रुवण की दिशा को वैद्युत क्षेत्र लगाकर परिवर्तित किया जा सकता है। इस अपघटना को फेरोचुम्बकत्व के समान फेरो वैद्युतकता (ferro electricity) कहते हैं। बेरियम टाइनेट ($BaTiO_3$), सोडियम पोटैशियम टारटरेट (रोशता लवण) और पोटैशियम डाइ हाइड्रोजन फास्फेट (KH_2PO_4) फेरो वैद्युत लवण हैं। यदि एकांतर बहुफलकों में द्विध्रुव एक बिन्दु की तरफ संरेखित हो जाएं जिससे कोई परिणामी आघूर्ण न हो तो ऐसे रवों को एण्टी फेरो वैद्युत (Anti ferroelectric) कहते हैं। लैड जरकोनेट ($PbZrO_3$) सामान्य एण्टीफेरो वैद्युत रवें हैं।

अति चालकता (supercouductity)

साधारण धातुएँ विद्युत का संचालन करती हैं और उनकी चालकता लगभग 10^6 ohm^{-1} cm^{-1} होती है। पदार्थ तब अति चालक कहे जाते है जब वे विद्युत के रास्ते में कोई रूकावट



चित्र 2.11 अति चालकीय पदार्थ में वैद्युत प्रतिरोधकता (300 K के सापेक्षिक) जो शून्य पर पहुंच रही है।

नहीं डालते है (चित्र 2.1)। इस अवस्था में पदार्थ प्रति चुम्बकीय (para magnatic) हो जाते है और चुम्बकों के द्वारा प्रतिकर्षित होते हैं। यह अपघटना 1913 में कमरलिंघ ओनस द्वारा खोजी गई। जब उन्होंने देखा कि पारा 4 K के निकट अतिचालक हो गया। अधिकांश धातु बहुत कम ताप (साधारणतया 2 K—5K के गिर्द) अतिचालक हो जाते हैं। अब तक उच्चतम ताप जिस पर कि उच्च चालकता ज्ञात है, 23 K जाना गया था। 23 K पर अतिचालकता निओबियम के मिश्र धातु (alloy) (उदाहरणार्थ Nb_3Ge) में पाया गया। 5K से नीचे कुछ निश्चित कार्बनिक यौगिक भी उच्च चालक हो जाते हैं। ऐसा कम ताप केवल द्रव हीलियम से ही पाया जा सकता है जो अत्यंत महँगा है।

1987 से ही कई धातुओं के नीचे आक्साइडो को उच्च ताप पर अति चालक पाया गया। हम नीचे ऐसे कुछ आक्साइडों के नाम देते है। जोकि निम्न ताप पर अतिचालक हो जाते हैं :—

$Ba_{0.7}K_{0.3}BiO_3$	30 K
$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$	40 K
YBa_2Cu_3O7	90 K
$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$	125 K

हम देखते है कि ये सभी तीन या तीन से अधिक धातुओं वाले जटिल आक्साइड हैं। यह आशा की जाती है कि उन पदार्थों को भी जो कि कमरे के ताप पर अतिचालक हो जाते हैं, प्राप्त किया जाएगा। मौटे तौर, यहाँ तक कि द्रव नाइट्रोजन के ताप (77K) के ऊपर अतिचालकता तकनीकी उपयोग के लिए महत्वपूर्ण है। इनके सम्भव उपयोग इलेक्ट्रोनिक्सी, चुम्बक बनाने, तथा पावर भेजने में होते हैं। हम सोच सकते हैं कि प्रत्याशित यातायात (ट्रेनें जो कि वायु में बिना पटरी के चलती हैं) उच्च चालकों के प्रयोग से सम्भव है।

2.7 अक्रिस्टलीय ठोस (amorphous solids)

सभी ठोस रवेदार नहीं होते। कुछ ऐसे ठोस भी हैं, जिनमें परमाणुओं अथवा आयनों की क्रमबद्ध व्यवस्था की पुनरावृत्ति कम होती है रवेदार ठोसों को अभिलक्षणित करते हैं। इसके अतिरिक्त, उनमें परमाणुओं की अनियमित व्यवस्था होती है। साधारण कांच जो कि धातु सिलिकेट हैं, अक्रिस्टलीय ठोस के उदाहरण हैं। कई प्लास्टिक अक्रिस्टलीय ठोस बनाते हैं। SiO_2 में जो क्वार्टज के समान क्रिस्टलीकृत होते हैं, SiO_2 चतुष्फलकें होती हैं तथा . ये चतुष्फलकें एक दूसरे से इस ढंग से बंधती हैं कि SiO_2 चतुष्फलाक के ऑक्सीजन दूसरे Si परमाणु के साथ साझे में रहते हैं। यदि SiO_2 को पिघलाया जाए तथा गलित को ठंढा किया जाए तो इससे कांच बनता है जो अक्रिस्टलीय होता है। उस अवस्था में, SiO_4 चतुष्फलकें अनियमित रूप में जुड़ी रहती हैं। वास्तव में किसी दिये गए पदार्थ को तेजी से ठंडा कर अथवा इनके वाष्प को जमा कर अक्रिस्टलीय अथवा कांच जैसा पदार्थ बनाया जा सकता है। इस प्रकार कई जटिल पदार्थों को जिनमें मिश्र धातु भी आते हैं, को कांच जैसे रूप में बनाया गया है।

यद्यपि कि अक्रिस्टलीय ठोसों में लम्बे परिसर वाले क्रम नहीं होते, फिर भी उनमें कुछ स्थानीय अथवा छोटे परिसर वाले क्रम होते हैं जैसा कि द्रवों में पाया जाता है। अक्रिस्टलीय ठोसों के गलनांक निश्चित नहीं होते हैं। यही कारण है कि कांच एक निश्चित ताप के परिसर में मुलायम हो जाते हैं और इनको विभिन्न आकारों में ढाला तथा फुलाया जा सकता है। जब अक्रिस्टलीय ठोस को गर्म (या तापानुशीत) किया जाता है तो

ये कुछ तापो पर रवेदार ठोस बन जाते है। परन्तु साधारण दशाओ में छोडने पर वे अक्रिस्टलीय ही रहते हैं। इससे स्पष्ट है कि हमारे पास प्राचीन सभ्यता से ही कांच की वस्तुएं हमारे पास है यद्यपि कि उनमें से कुछ (पारदर्शक होने के स्थान पर) दूधिया दिखते है ऐसा क्रिस्टलीकरण के कारण है।

अक्रिस्टलीय ठोसो के जैसे अकार्बनिक कांच उनके अद्वितीय गुणों के कारण कई उपयोग हैं जैसे भवन निर्माण, घरेलू समान, प्रयोगशाला के उपकरण, इत्यादि में इनके उपयोग स्पष्ट हैं। (प्रकाशीय विभवता optical potentiality) अक्रिस्टलीय सिलिका सूर्य के प्रकाश को विद्युत में परिवर्तित करने वाला सबसे अच्छा पदार्थ हो सकता है।

अभ्यास

2.1 एक घनीय ठोस P तथा Q दो तत्वों से मिलकर बना है। Q परमाणु घन के कोनों पर हैं और P पिंड केन्द्र है। यौगिक का सूत्र क्या है ? P तथा Q की समन्वयन संख्याएँ क्या हैं ?

2.2 MgO में NaCl संरचना और TlCl में CsCl संरचना होती है। MgO तथा TlCl में आयनों की समवन्वय सख्याएँ क्या है ?

2.3 एक फलक केन्द्रस्थ घनीय तत्त्व (परमाणु संहति 60) का सेल कोर 400 pm है, तो इसका घनत्व क्या है ?

2.4 यदि अष्टफलकीय शून्य की त्रिज्या r है और घने सकुलन मे परमाणुओ की त्रिज्या R है, तो r तथा R के मध्य सम्बंध स्थापित कीजिए।

2.5 AB ठोस मे NaCl सरचना है। यदि धनायन की त्रिज्या 100 pm हो, तो ऋणायन की त्रिज्या क्या है ?

2.6 हीरे तथा ग्रेफाइट के भौतिक गुणों का विवरण इनके संरचना के पदों में करें। दोनों मे बन्ध की प्रकृति का वर्णन करें।

2.7 आबन्ध धारणा के आधार पर निम्न ठोसों को वर्गीकृत करें। CO_2, MgO, Al, H_2, Si, Gd, Pb, AgCl।

2.8 यौगिक CuCl में ZnS की (घनीय) संरचना होती है। इसका घनत्व 3.4 $g\ cm^{-3}$ हैं। एकक सेल में कोर की लम्बाई क्या है ?

2.9 निम्नलिखित आकड़ों से आवोगाद्रो सख्या की गणना करो।
NaCl का घनत्व = 2.165 $g\ cm^{-3}$
NaCl में Na^+ तथा Cl^- के बीच की दूरी = 281 pm

2.10 KF में NaCl संरचना होती है। KF में K^+ तथा F^- के बीच दूरी क्या हैं। यदि घनत्व 2.48 $g\ cm^{-3}$ है।

2.11 निम्नलिखित ग्रुप में पदार्थों की वैद्युत प्रतिरोधकता ताप के साथ कैसे बदलती हैं। अर्द्धचालक, धात्विक चालक, अतिचालक।

2.12 फैरो चुम्बक, फैरो वैद्युत और पिजोवैद्युत के गुण क्या हैं। इनमें प्रत्येक के एक-एक उदाहरण दें।

2.13 यदि NaCl में 10^{-3} मोल % $SrCl_2$ को डोप जाए तो धनायन रिक्तिकाओं की सांद्रता क्या है ?

2.14 शाट्की तथा फ्रेंकल त्रुटियों मे क्या अंतर हैं ?

2.15 शुद्ध सिलिकोन एक कुचालक है। फास्फोरस द्वारा डोपिंग से प्राप्त सिलिकोन अर्द्धचालक है गैलियम से डोपित सिलिकोनों में क्या अंतर हैं।

2.16 सिलिकेटों के द्वीप, श्रृखला तथा शीट संरचना में अतर का वर्णन करें। ऐस्वेस्ट्स तथा मिट्टी के पदार्थों में उपस्थित सिलिकेटों में किस प्रकार की सरचना पायी जाती है।

2.17 अक्रिस्टलीय सिलिका क्वार्टज से कैसे भिन्न है ?

2.18 (i) प्रभंश, (ii) 12–16 और 13–15 ग्रुप के यौगिक, (iii) F केन्द्र, (iv) एण्टीफेरो वैद्युत, (v) प्रकाशीय विभवता, (vi) एण्टीफ्लोराइट संरचना को परिभाषित करें।

एकक 3

विलयन
(SOLUTION)

हम दैनिक जीवन में हर समय विलयनों का उपयोग करते हैं—अधिकांश अभिक्रियाएँ विलयन अवस्था में ही होती हैं।

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे

- विलयनों के प्रकार;
- विलयन के संघटन (composition) को व्यक्त करने के विभिन्न तरीके;
- राउल्ट का नियम और आदर्श विलयनों की प्रकृति;
- अणुसंख्य गुणधर्म (colligative properties);
- अणुसंख्य गुणों पर आधारित आण्विक संहति का निर्धारण।

दो या दो से अधिक पदार्थों के समांगी मिश्रण (homogeneous mixture) को विलयन कहते हैं। सरलता के लिये हम दो ही पदार्थों के मिश्रण से बने विलयन को लेंगे। चूंकि दो पदार्थ संकुलन (aggregation) की किसी भी अवस्था (अर्थात् ठोस, द्रव, तथा गैस) मे रह सकते हैं इसलिए विभिन्न प्रकार के विलयन सम्भव हैं। वे हैं; ठोस-ठोस, ठोस-द्रव, ठोस-गैस, द्रव-द्रव, द्रव-गैस और गैस-गैस। जब दो पदार्थ एक विलयन बनाते हैं, तब एक पदार्थ दूसरे में घुलता है। अल्प मात्रा में उपस्थित होने वाला पदार्थ विलेय (solute) तथा दूसरा विलायक (solvent) कहलाता है।

यद्यपि 'विलयन' शब्द उपरोक्त सभी प्रकार के विलयनों पर लागू होता है, तब भी अधिक सामान्य वर्ग वही है जिसमें (*i*) दो द्रव और (*ii*) एक द्रव तथा एक ठोस होते हैं। विलयन के ठोस-द्रव वाले संवर्ग में ठोस को सर्वदा विलेय ही समझा जाता है।

3.1 विलयनों के प्रकार

दैनिक जीवन में हम विभिन्न प्रकार के विलायनों से परिचित हैं। उदाहरणार्थ सामान्य लवण (सोडियम क्लोराइड) और शर्करा पानी में तो घुल जाते हैं परन्तु वे तेल में नहीं घुलते। मोम पानी में नहीं घुलता परंतु यह पेट्रोल में घुल जाता है। जब दो द्रव विलयन बनाने में भाग लेते हैं तो समांगी मिश्रण बनाने की क्षमता द्रवों की प्रकृति पर निर्भर करती है। उदाहरणार्थ एल्कोहल (अर्थात् इथेनाल) और पानी एक दूसरे में घुलते हैं जैसा कि स्नेहक तेल (lubricating oil) तथा पेट्रोल में होता है लेकिन तेल तथा पानी मिश्रित नहीं होते हैं। बल्कि ये अलग अलग परतें बनाते हैं द्रव (जैसे पानी और एथेनाल) जो एक दूसरे में मिश्रित होते हैं, मिश्रणीय (miscible) कहलाते हैं। वे द्रव जो मिश्रित नहीं होते (जैसे तेल और पानी) अमिश्रणीय (immiscible) कहलाते हैं।

गैसें, द्रव तथा ठोस दोनों में घुलनशील हैं, अमोनियम का जल में विलयन, घरों में सफाई करने वाले अभिकर्मक के रूप में लोकप्रिय हैं, आक्सीजन भी पानी में पर्याप्त मात्रा में घुलनशील है, जिससे झीलें, नदियों तथा समुद्रों में जलीय जीवन सम्भव है। गैस के ठोस में घुलने का उदाहरण पैलेडियम अथवा प्लेटिनम में गैसीय हाइड्रोजन की विलेयता है। दो ठोसों का विलयन अप्रायोगिक मालूम होता है, लेकिन ऐसा नहीं है। धातुओं के ठोस विलयन बहुत सामान्य हैं और वे मिश्र धातु (alloys) से जाने जाते हैं।

आयनिक ठोस भी ठोस विलयन बनाते हैं (जैसे NaCl तथा KCl)।

विलयनों का संघटन मात्रात्मक रूप में तब निश्चित किया जाता है जब विलेय तथा विलायक दोनों की मात्रा निश्चित हो। संघटन को बताने की कई विधियाँ हैं।

संहति प्रतिशतता (mass percentage) :—इस विधि में, विलेय की मात्रा को विलयन की प्रति 100 g में बताया जाता है। इस प्रकार कापर सल्फेट के पानी में 10% विलयन का अर्थ यह हुआ कि कापर सल्फेट ठोस का 10 g जलीय कापर सल्फेट विलयन के 100 g में उपस्थित है। यह स्पष्ट है कि यदि विलेय के संहति की प्रतिशतता ज्ञात हो, तो विलायक की प्रतिशतता सुविधापूर्वक प्राप्त की जाती है। उपरोक्त उदाहरण में पानी के सापेक्ष विलयन 90% है, अर्थात इसमें 100 विलयन में 90 g जल है।

उदाहरण 3.1

प्रयोगशाला अभिकर्मक, सांद्र नाइट्रिक अम्ल, नाइट्रिक अम्ल (HNO_3) के संहति के सापेक्ष 69 प्रतिशत है। विलयन के उस आयतन की गणना करें जिसमें 19.9 g HNO_3 है। (सांद्र नाइट्रिक अम्ल के विलयन का घनत्व 1.41 g/cm^3 है।)।

हल

सांद्र नाइट्रिक अम्ल के 100 g में 60 g HNO_3 है

इसलिये, 19.9 g HNO_3 में $\frac{100 \times 19.9}{69}$ = 28.8 g सांद्र नाइट्रिक अम्ल के विलयन में उपस्थित होगा,

चूँकि, घनत्व = $\frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{आयतन}}$

इसलिए, आयतन = $\frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{घनत्व}} = \frac{28.8}{1.41} = 20.4\ cm^3$

जब विलेय बहुत अल्प मात्रा (बहुत सूक्ष्म मात्रा) में हो, तो सांद्रता को पार्टस प्रति मिलियन जिसको संक्षेप में ppm से प्रदर्शित करते हैं, में व्यक्त करते हैं। इस प्रकार समुद्री जल के एक लीटर (जो लगभग 1030 g समुद्रीय जल के तुल्य होता है) में लगभग 6×10^{-3} g घुलित आक्सीजन (O_2) होती है, इसका अर्थ यह हुआ कि O_2 का द्रव्यमान समुद्री जल का 5.8×10^{-3} ग्राम प्रति किग्रा (अर्थात 10^3 g) है। ऐसी सूक्ष्म सांद्रता के समुद्री जल के 5.8 g प्रति 10^6 g (अर्थात एक मिलियन ग्राम) से भी व्यक्त करते हैं। इसलिये कोई भी व्यक्ति यह कहता है कि समुद्री जल में O_2 की सांद्रता 5.8 ppm है। हानिकारक गैसों के कारण शहरों में वायुमण्डलीय प्रदूषण (atmospheric polution) ppm में दिया जाता है। ये मान आयतन को सम्बोधित करते हैं न कि द्रव्यमान को। उदाहरणार्थ, देहली में SO_2 की सांद्रता बहुत अधिक 10 ppm के बराबर पायी जाती है जिसका अर्थ यह हुआ कि 10 cm^3 SO_2, 1,000,000 cm^3 (अर्थात 1000L) वायु में उपस्थित है।

मोलर अंश (Molar Fraction) (χ)' :—यह एक विशेष घटक के सभी घटकों के मोलों के योगफल से विभाजित मोलों की संख्या है उदाहरणार्थ, घटक A का मोलर अंश (χ_A) विलयन B में निम्नलिखित होगा :

$$\chi_A : \quad \frac{nA}{n_A + n_B}$$

यहाँ n_A तथा n_B, A तथा B के निश्चित स्थिर आयतन के विलयन में मोलों की क्रमशः संख्या होगी। 23 g इथेनाल और 90 g जल वाले विलयन में 23/46 या 0.5 मोल्स एथेनाल और 90/18 या 5 मोल्स जल। इसलिये एथेनाल का मोलर अंश 0.5/(0.5 + 5.0) या 0.091 होगा।

***मोलरता M (Molarity)* :** एक लिटर विलयन में विलेय के मोलों की संख्या से इसको परिभाषित करते हैं। n मोल विलेय वाले विलयन की मोलरता को निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं :

$$M = \frac{n}{V}$$

यहाँ V लिटर में विलयन का आयतन है। मोलरता एक सुविधाजनक तथा अत्यधिक प्रयोग होने वाली सांद्रता का माप है। इसकी एक हानि यह है कि विलयन की मोलरता ताप के साथ परिवर्तित होती है। क्योंकि ताप बढ़ने पर द्रव फैलते या सिकुड़ते हैं।

मोलरता को मोल्स प्रति डेसीमीटर^3 (अथवा लिटर) में व्यक्त करते हैं जबकि द्रव्यमान अंश अथवा मोल अंश विमाहीन (dimensionless) होते हैं। मोलरता के लिये संकेत M का प्रयोग करते हैं इसमें

इकाई भी निहित रहती है। इस प्रकार, एक पदार्थ का 0.5 M विलयन उस विलयन को प्रदर्शित करता है, जिसके एक लिटर में 0.5 मोल विलेय उपस्थित हो।

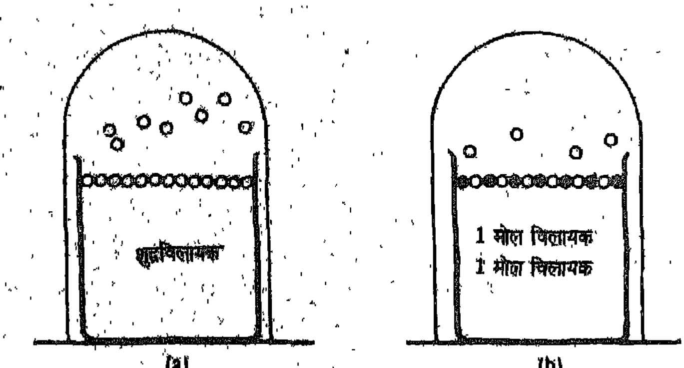
मोललता Molality (m) :इसको (घटक B) के मोलों की उस संख्या से परिभाषित करते हैं, जो विलायक के 1000 g (घटक A) में उपस्थित हो। यदि विलेय के मोलों की संख्या n_B हो और विलायक की ग्राम में मात्रा w_A हो तो विलयन की मोललता (m_B) निम्नलिखित सूत्र द्वारा दी जाती है।

$$m_B = \frac{1000 \times n_B}{W_A}$$

विलयन के ताप बढ़ने अथवा घटने पर उसकी मोललता परिवर्तित नहीं होती है।

3.2 विलयन का वाष्पदाब (Vapour Pressure) तथा राउल्ट का नियम (Raoult's law)

यदि किसी शुद्ध विलयन को एक बेलजार से ढक दिया जाये तो द्रव का एक हिस्सा वाष्पीकृत हो जाता है, और उपलब्ध स्थान वाष्प से भर जाता है (चित्र 3.1 अ)। एक निश्चित ताप पर वाष्प तथा द्रव्य प्रावस्था के बीच साम्य स्थापित हो जाता है, ऐसी परिस्थिति में वाष्प द्वारा निश्चित ताप पर लगाया गया दाब द्रव का वाष्पदाब कहलाता है (कक्षा XI की पुस्तक देखें) यदि विलयन बनाने के लिए एक अवाष्पशील (non-volatile) विलेय को विलायक में डाला जाए (चित्र 3.1 ब), तो विलयन का वाष्पदाब (vapour pressure) विलायक के वाष्प दाब के कारण होगा। यह वाष्प दाब शुद्ध विलायक के वाष्प दाब से कम होता है।



चित्र 3.1 जब किसी विलायक में एक विलेय डाला जाता है, तब वाष्प दाब में कमी होती है। (a) शुद्ध विलायक के पृष्ठ से अणुओं का वाष्पीकरण। इनको 0 से प्रदर्शित किया गया है (b) से प्रदर्शित विलेय कण विलयन में पृष्ठ क्षेत्रफल का एक भाग ग्रहण करते हैं तथा इस प्रकार वे पृष्ठ पर उन विलायक कणों की संख्या घटाते हैं, जिनका वाष्पीकरण होता है (पलायन कम हो जाता है)

जब विलेय वाष्पशील द्रव अथवा ठोस हो तो स्थिति क्या होगी ? स्पष्ट रूप से वाष्प प्रावस्था में विलयन के दोनों घटकों के वाष्प शामिल होंगे, तब हमें यह आशा करनी चाहिये, कि विलयन के प्रत्येक घटक का आंशिक वाष्प दाब (partial vapour pressure) इसके मोलर सांद्रता अथवा विलयन में मोल अंश (mole fraction) पर निर्भर करता है।

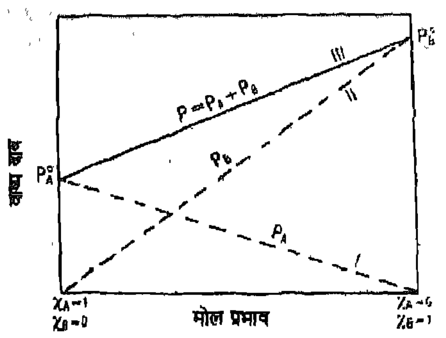
हम दो मिश्रणीय द्रवों के विलयन पर विचार करते हैं। द्रव घटकों A और B के मोल अंश क्रमशः χ_A तथा χ_B हों, तो इन घटकों के आंशिक वाष्प दाब P_A तथा P_B विलयन में उनके मोल अंश के समानुपाती होंगे।

$$P_A \propto \chi_A$$
$$\text{एवं} \quad P_B \propto \chi_B$$

एक फ्रांसीसी रसायनज्ञ फ्रैंकोइस राउल्ट ने प्रायोगिक वाष्प दाबों के आधार पर यह प्रदर्शित किया कि दो मिश्रणीय द्रवों के मिश्रण में उपरोक्त सम्बन्ध को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है,

$$P_A = P_A^o \quad \chi_A$$
$$\text{और} \quad P_B = P_B^o \quad \chi_B$$

जहाँ P_A^o और P_B^o शुद्ध घटकों A तथा B के वाष्प दाब को प्रदर्शित करते हैं। घटक के वाष्प दाब तथा इसके मोल अंश में सम्बन्ध को राउल्ट के नियम से सम्बोधित किया जाता है। इस नियम के अनुसार वाष्पशील द्रवों के लिये, विलयन में प्रत्येक घटक का वाष्पदाब इनके मोल अंश के सीधे समानुपाती होता है। यह नियम तब नहीं लागू होता जब वाष्पशील द्रवों का मिश्रण विलयन नहीं बनाता।



चित्र 3.2 नियत ताप पर किसी आदर्श विलयन के वाष्प दाब तथा मोल प्रभाज के मध्य सम्बन्ध। बिन्दुवत रेखाएं (1) तथा (*ii*) घटकों का आंशिक दाब प्रदर्शित करती हैं। (आरेख से यह देखा जा सकता है कि P_A तथा P_B क्रमशः x_A तथा x_B के सीधा समानुपाती होते हैं)। कुल वाष्प दाब को III रेखा से दिखाया गया है।

राउल्ट के नियमानुसार, एक विलयन के लिये P_A या P_B का χ_A या χ_B के साथ आरेख एक ऋजु रेखा होनी चाहिए। (चित्र 3.2 में सीधी रेखाएं *I* तथा *II*), ये रेखाएं P_A^o या P_B^o से होकर तब गुजरती हैं जब χ_A या χ_B का मान इकाई होता है। विलयन के किसी भी संघटन के लिये उनका कुल दाब, P ($P_A + P_B$) योग के द्वारा दिया जाता है (डाल्टन के आंशिक दाब के नियम से यह आवश्यक है) इसको चित्र 3.2 में रेखा III द्वारा प्रदर्शित किया गया है, यह रेखा P_A^o या P_B^o को मिलाती है। जिन विलयनों पर राउल्ट का नियम लागू होता है उनको आदर्श विलयन (ideal solution) कहते हैं। ऐसे विलयनों के लिये वाष्प दाब P_A^o या P_B^o के मानों का मध्यवर्ती (intermediate) होता है। और ये दाब P_A^o या P_B^o को मिलाने वाली सीधी रेखा पर पड़ते हैं (चित्र 3.2)।

अब हम एक ऐसे विलयन पर विचार करते हैं जिसको अवाष्पशील विलेय तथा वाष्पशील विलायक (जैसे ग्लूकोज तथा पानी) से प्राप्त करते हैं। ऐसे विलयनों में, विलेय का कोई योगदान नहीं होता है। इसलिए विलयन का वाष्पदाब केवल विलायक के कारण ही होता है। इनमें कुल वाष्पदाब विलयन में विलायक के

वाष्पदाब के बराबर होता है इसलिये यदि विलयन मे विलायक का मोल अंश (mole fraction) घटता है, तो विलयन का वाष्पदाब भी घटेगा।

इस प्रकार, $P = P_A = P_A^o \ \chi_A$

द्विअंगी मिश्रण (Binary Mixture) के लिए

$$\chi_A + \chi_B = 1$$

अथवा $\chi_A = (1 - \chi_B)$

अब हम वाष्प दाब के लिये निम्न समीकरण लिख सकते हैं :

$$P_A = P_A^o \ (1 - \chi_B)$$

या

$$\frac{P_A}{P_A^o} = 1 - \chi_B$$

पुन:व्यवस्थापन से,

$$1 - \frac{P_A}{P_A^o} = \chi_B$$

इसलिए

$$\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = \chi_B .$$

उपरोक्त समीकरण में, $P^o{}_A - P_A$ विलयन बनने पर वाष्प दाब में कमी को प्रदर्शित करता है। $\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o}$ को विलयन के वाष्प दाब में आपेक्षिक कमी कहते हैं। अवाष्पशील विलेय (non-volatile solutes) वाले विलयनों के लिये राउल्ट के नियम को इस प्रकार भी कह सकते हैं : किसी विलयन के लिये वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन (relative lawering depression) विलेय के मोल अंश के तब तुल्य होता है जबकि अकेला विलायक ही वाष्पशील (volatile) हो।

यदि हम विलयनों के व्यापार को जानना चाहते हैं तो हमें राउल्ट के नियम और अवाष्पशील विलेय वाले विलयन पर इसके रूप को जानना होगा।

3.3 अणुसंख्य गुणधर्म (Colligative Properties)

आप आश्चर्यचकित होते होगें कि पेड़ों में जड़ से पत्ती तक जल कैसे चढ़ता है। लम्बे पेड़ों के लिए यहाँ तक कि जड़ों से 100 मीटर की ऊँचाई तक भी ऐसा होता है। लाल रुधिर कणिकाओं को जल में रखने पर वे फट जाती हैं। कारें उप शून्य मौसम में तब भी कैसे दौड़ती हैं जबकि इनका रेडिएटर 273 K पर जमने वाले जल से भरा रहता है ? इन सभी महसूस होने वाले असम्बन्धित प्रश्नों का जवाब विलयनों के एक रोचक समूह के गुणों पर आधारित है, जिन्हें अणुसंख्य गुणधर्म कहते हैं।

विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्म वे गुण हैं, जो विलेय तथा विलायक कणों (अणु अथवा आयन) की संख्या पर तो निर्भर करते हैं परन्तु वे विलेय की प्रकृति पर निर्भर नहीं करते। ऐसे गुणों के उदाहरण (i) वाष्प दाब में अवनमन (lowering of vapour pressure, (ii) क्वथनांक का उन्नयन (elevation in boiling point), (iii) गलनांक में अवनमन (depression in freezing point), (iv) परासरण दाब (Osmotic pressure) हैं।

3.3 1 वाष्प दाब में अवनमन (Lowering in vapour pressure)

पिछले खण्ड में हम देख चुके हैं कि किसी विलयन में, विलायक का वाष्प दाब, शुद्ध विलायक के वाष्पदाब से कम होता है। हम यह भी देख चुके हैं कि राउल्ट ने यह स्थापित किया कि वाष्प दाब में कमी केवल विलेय की सांद्रता पर निर्भर करता है। यदि P_s विलयन में विलायक का वाष्प दाब है P_s^o शुद्ध विलायक का वाष्प दाब और χ_s विलायक की सान्द्रता (मोल अंश के व्यक्त किया गया) हो, तब राउल्ट ने यह प्रदर्शित किया कि :

$$P_s = \chi_s . P_s^o$$

जहाँ

$$\chi_s = \frac{\text{विलायक का मोल}}{\text{विलेय का मोल + विलायक का मोल}}$$

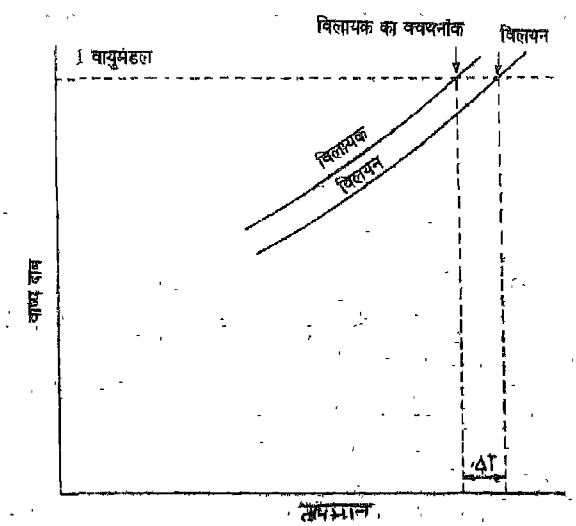
$$= \frac{\text{विलायक का मोल}}{\text{मोलों की कुल संख्या}}$$

क्योंकि मोल अंश एक अनुपात है, इसलिए इसकी कोई इकाई नहीं होती, इसी प्रकार, χ_s विमाहीन है और यह विलयन में अणुओं की कुल संख्या का एक अंश है जो कि विलायक के अणु होते हैं।

3.3.2 क्वथनांक में उन्नयन (Elevation in boiling point)

हम जानते हैं कि जब किसी द्रव का ताप बढ़ाया जाता है, तो इसका वाष्प दाब बढ़ जाता है। जब द्रव का वाष्पदाब वायुमण्डलीय दाब के बराबर हो जाता है, तो द्रव खौलने लगता है। इसलिए द्रव का क्वथनांक उस ताप से परिभाषित किया जाता है जिस पर द्रव का वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के तुल्य हो जाए।

हम पहले देख चुके हैं कि विलयन का वाष्पदाब शुद्ध विलायक के वाष्प दाब से कम है। इससे यह स्पष्ट है कि वह ताप जिस पर विलयन का वाष्पदाब वायुमण्डलीय दाब के तुल्य होता है (अर्थात विलयन का क्वथनांक) उस ताप, जिस पर विलायक का वाष्पदाब वायुमण्डलीय दाब के तुल्य हो, से अधिक होगा। दूसरे शब्दों में, विलायक का क्वथनांक उसमें उपस्थित विलेय से बढ़ जाता है। (चित्र 3.3)



चित्र 3.3 किसी विलयन के क्वथनांक में उन्नयम

यह पाया जाता है कि क्वथनांक में उन्नयन विलायक के दिये गए मात्रा में विलेय के मोलों की संख्या के सीधे समानुपाती होता है,

$$\Delta T \propto m$$

अथवा $$\Delta T = K_b m$$

यहाँ 1 किलोग्राम विलायक में विलेय के मोलो की संख्या m से तथा अनुपातिकता स्थिरांक, K_b को क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक (boiling point elevation constant) से जाना जाता है। क्योंकि m को विलेय की मोललता (molality) से जाना जाता है, इसलिए K_b को मोलल क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक (molal boiling point elevation Constant) भी कहते हैं। कुछ सामान्य विलायकों के लिए K_b का मान सारणी 3.1 मे दिया गया है।

सारणी 3.1

कुछ विलायकों के लिये मोलल क्वथनाक में उन्नयन तथा हिमांक में अवनमन स्थिरांक

विलायक	*क्वथनांक (K)*	K_b *(K kg mol^{-1})*	*हिमांक (K)*	K_f *(K kg mol^{-1})*
जल (H_2O)	373 0	0.52	273	1.86
एथिल एल्कोहल (C_2H_5OH)	351.5	1.20	155.7	1.99
बैंजीन (C_6H_6)	353.3	2.53	278.6	5.12
क्लोरोफार्म ($CHCl_3$)	334.4	3.63	209.6	4.70
कार्बन टैट्राक्लोराइड (CCl_4)	350.0	5.03	250 5	31.8
कार्बन डाईसल्फाइड (CS_2)	319.4	2.34	164 2	3.83
ईथर ($C_4H_{10}O$)	307 8	2.02	156.9	1.79

इस अपघटना का एक रोचक अनुप्रयोग उदाहरण 3.2 **विलेय के आणविक अथवा मोलर द्रव्यमान** (molar mass) के निर्धारण के लिये किया गया है।

उदाहरण 3.2

शुद्ध बेंजीन का क्वथनांक 353.23 K है। जब किसी अवाष्पशील विलेय का 1.80 g बेंजीन के 90 g में घोला जाता है तो क्वथनांक 354.11 K हो जाता है। विलेय के मोलर द्रव्यमान की गणना करें।

हल

$$\text{क्वथनांक में उन्नयन } (\Delta T) = 354.11 - 353.23 = 0.88\ K$$

सारणी 3.1 से, $K_b = 2.53\ K\ kg\ mol^{-1}$ (बेंजीन)

इसलिए $\Delta T = m.K_b$

$$\therefore m = \frac{\Delta T}{K_b} = \frac{0.88}{2.53} = 0.35\ mol\ Kg^{-1}$$

इसका अर्थ यह हुआ कि 1 kg बेंजीन में 0.35 मोल विलेय उपस्थित है, इसलिये 90 g बेंजीन में विलेय के मोलों की संख्या

$$= \frac{0.35 \times 90}{1000} = 0.031\ mol$$

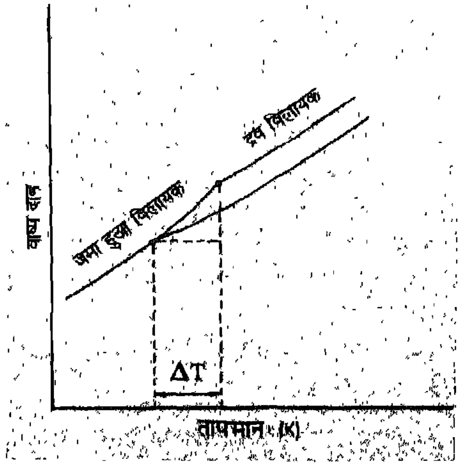
$$\text{विलेय में मोलर द्रव्यमान} = \frac{1.8\ g}{0.031\ mol} = 58\ g\ mol^{-1}$$

3.3.3 हिमांक में अवनमन (Depression in Freezing Point)

हम यह देख चुके हैं कि विलायक की तुलना में, विलयन के कम होने के वाष्प दाब कारण, विलयन का विलायक की तुलना में क्वथनांक अधिक होता है। हम अब देखेंगे कि विलयन के वाष्प दाब में कमी के कारण *विलयनों का हिमांक शुद्ध विलायक की तुलना में कम हो जाता है।* (चित्र 3.4)

विलायक के हिमांक पर ठोस एवं द्रव दोनों साम्य में होते हैं। इससे यह स्पष्ट है कि उनके वाष्पदाब अवश्य समान होंगे। जब विलयन जमने लगता है, तो अलग होने वाला ठोस प्राय: शुद्ध ठोस विलायक होता है। क्योंकि विलयन का वाष्पदाब का शुद्ध विलायक के वाष्प दाब की अपेक्षा कम होता है अत: स्पष्ट है कि विलयन तथा ठोस विलायक साम्य में तभी रह सकते है यदि ठोस विलायंक का वाष्पदाब कम हो जाए, ऐसा तभी होगा जब विलयन का हिमांक विलायक के हिमांक से कम हो(चित्र 3.4)।इस प्रकार विलयन और शुद्ध ठोस विलायक केवल अपेक्षाकृत उस ताप पर जिस पर शुद्ध द्रव विलायक शुद्ध ठोस विलायक के साथ साम्य में रहता है, से कम ताप पर साम्य की स्थिति बना सकते हैं। दूसरे शब्दों में, विलायक में विलेय की उपस्थिति इसके हिमांक को घटा देती है।

हिमांक में अवनमन, क्वथनांक में उन्नयन के समान ही एक अणुसंख्य गुणधर्म हिमांक में कमी की मात्रा विलेय के अणुओं के संख्या (अर्थात मोलों की संख्या) पर निर्भर करती है न कि इसकी प्रकृति पर। यदि विलेय के m मोल 1 kg विलायक में मौजूद हो तो विलायक का हिमांक इस प्रकार घटता है कि,



चित्र 3.4 किसी विलयन के हिमांक में अमनमन

$$\Delta T \propto m$$

$$\underline{\Delta T = K_f m}$$

आनुपातिकता स्थिरांक K_f हिमांक अवनमन स्थिरांक (freezing point depression constant) से जाना जाता है। कुछ सामान्य विलायकों का मान सारणी 3.1 में दिये गये हैं।

विलेय का मोलर द्रव्यमान हिमांक में अवनमन से ज्ञात किया जा सकता है जैसा कि उदाहरण 3.3 में दिखाया गया है।

उदाहरण 3.3

साइक्लोहेक्सेन का हिमांक 279.65 K है। 500 g साइक्लोहैक्सेन में 14.75 g विलेय के घुलने से प्राप्त विलयन का हिमांक 277.33 k है। विलयन के मोलर द्रव्यमान की गणना करें।

(K_f = 20.2 K kg mol^{-1} दिया गया है।)

हिमांक में अवनमन = 279.65 − 277.33 = 2.32 K

K_f का मान = 20.2 K kg mol^{-1}

क्योंकि $\Delta T = m.\ K_f$

$$\therefore m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{2.32\ K}{20.2\ K\ kg\ mol^{-1}} = 0.115\ mol\ kg^{-1}$$

इसका अर्थ यह हुआ कि 1 kg साइक्लोहेक्सेन में 0.115 मोल विलेय है। इसलिये 500 g साइक्लोहेक्सेन में विलेय के मोलों की संख्या = 0.0575 मोल

$$\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान} = \frac{14.75\ g}{0.0575\ mol} = 256\ g\ mol^{-1}$$

इस खण्ड के प्रारम्भ में, एक प्रश्न यह उठता है कि कार कैसे उपशून्य मौसम में दौड़ती है जबकि उसका रेडियेटर पानी से भरा होता है ? शायद अब आप उत्तर का अनुमान लगा सकते हैं। यदि उचित विलेय की उचित मात्रा को पानी में डाला जाय, तो पानी का हिमांक कम हो जाता है। ऐसा पदार्थ एथिलीन ग्लाइकाल ($C_2H_6O_2$) है जिसको प्रतिहिम से जाना जाता है और जिसका प्रयोग सामान्यतः इस उद्देश्य के लिए किया जाता है।

उदाहरण 3.4 यह प्रदर्शित करेगा कि जब विभिन्न दशायें निश्चित हों तो प्रतिहिम की मात्रा की गणना कैसे की जाती है।

उदाहरण 3.4

एक वाहन के रेडिएटर में 10 L पानी है। यदि वाहन को गुलमर्ग में चलाया जाये जहां कि न्यूनतम ताप $-10.0°C$ (263.15 K) हो तो एथिलीन ग्लाइकोल (मोलर द्रवयमान = 62.1 g mol^{-1}) की मात्रा की गणना करें जिसको कि पानी में डाला जाना चाहिए।

हल

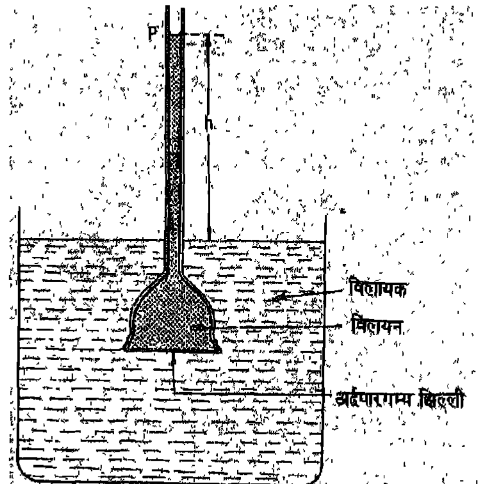
सारणी से यह स्पष्ट है कि पानी के लिये K_f 1.86 K kg mol^{-1} है। एक 263.15 K पर जमने वाले विलयन की मोललता (m) निम्नलिखित समीकरण से दी जाती है।

$$m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{10.0\ K}{1.86\ K\ kg\ mol^{-1}} = 5.4\ mol\ kg^{-1}$$

क्योंकि 1 kg जल के लिये एथिलीन ग्लाइकाल के 5.4 मोलों की आवश्यकता है अत: 10 kg जल (जो 10 L जल का द्रव्यमान है) के लिये 54 मोलों की आवश्यकता होगी। इससे यह स्पष्ट है कि 54.0×62.1 g ($= 335 \times 10^1$ g) एथिलीन ग्लाइकाल मिलाना चाहिए।

3.3.4 परासरण दाब (osmotic pressure)

विलयनों का चौथा गुणधर्म परासरण (osmosis) की अपघटना से सम्बन्धित होता है। यदि विलयन को विलायक से अर्द्धपारगम्य झिल्ली* (semi permeable membrane) के द्वारा अलग किया जाए, जो विलायकों के अणुओं का प्रवाह तो होने देते हैं परंतु विलेय के अणुओं को रोक देते हैं। विलायक के अधिक गुण विलयन की तरफ जाएँगे। अणुओं की यह संख्या विलयन से विलायक की तरफ जाने वाले अणुओं की तुलना में अधिक होगी। वह अपघटना जिससे विलायक का विलयन में परिणामी प्रवाह (net flow) होता है, *परासरण* कहलाती है।



चित्र 3.5 परासरण तथा परासरण दाब
उत्पन्न परासरण दाब h ऊंचाई के स्तम्भ वाले द्रव के द्रवस्थैतिक दाब के तुल्य होगा।

*कोई झिल्ली एक पतली अथवा ठोस फिल्म हो सकती है। सेलोफेन तथा पार्चमेन्ट दो सामान्य उदाहरण हैं, सजीव कोशिका की भित्ति भी एक झिल्ली है। कुछ झिल्लियाँ अर्द्ध पारगम्य कहलाती हैं क्योंकि वे रासायनिक स्पीशीज के लिए वर्णात्मिक मार्ग प्रदान करती हैं। उदाहरणार्थ, कई झिल्लियाँ ऐसी हैं जो केवल जल के अणुओं को गुजरने देती हैं परन्तु वे आयनों तथा दूसरे विलेय अणुओं का मार्ग बन्द कर देती हैं। झिल्लियों के इस गुण का प्रयोग समुद्री जल से मीठा पानी प्राप्त करने के लिए किया जाता है।

झिल्ली (membrane) से होकर विलायक के प्रवाह को रोका जा सकता है, यदि विलयन की तरफ उचित दाब लगाया जाए (चित्र 3.5)। इस दाब को परासरण दाब (osmotic pressure) कहते हैं। यह परासरण दाब ही है जो कुछ प्रभावों (जैसे लम्बे पेड़ो में पानी का चढ़ना, पानी में डालने पर लाल रुधिर कणिकाओं का फट जाना) के लिये जिम्मेदार होता है, इन प्रभावों का वर्णन इस खण्ड के प्रारम्भ में ही किया गया है।

परासरण दाब एक अणुसंख्य गुणधर्म है क्योंकि यह विलेय अणुओं की संख्या पर निर्भर करता है, न कि उनकी प्रकृति पर परासरण दाब (π) की विलेय अणुओं की सख्या पर निर्भरता आदर्श गैस के समान ही निम्न समीकरण का पालन करता है।

$$\pi V = n RT$$

जहाँ V विलयन का आयतन है n विलेय के मोलों की संख्या है T परमताप तथा R गैस नियतांक है। इस विधि का विस्तृत उपयोग प्रोटीन, बहुलक तथा दुसरे वृहत अणुओं के मोलर द्रव्यमान को प्राप्त करने के लिये किया जाता है। क्वथनांक में उन्नयन विधि जिसका वर्णन पहले किया गया है, की तुलना में परासरण दाब का लाभ यह है कि इसका मापन कमरे के ताप पर किया जाता है। यह जैविक अणुओं के लिये भी उपयोगी है क्योंकि वे साधारण उच्च ताप पर स्थाई नहीं होते।

उदाहरण 3.5

प्रोटीन के जलीय विलयन का 200 cm^3 में 1.26 g प्रोटीन है। ऐसे विलयन का 300 K पर परासरण दाब 2.57×10^{-3} atm होता हो तो प्रोटीन के मोल द्रव्यमान की गणना करें।

हल

हम जानते हैं कि

$$\pi \text{ (परासरण दाब)} = 2.57 \times 10^{-3} \text{ atm}$$
$$V = 200 \text{ cm}^3 = 0.200 \text{ L}$$
$$T = 300K, R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

समीकरण से यह स्पष्ट है कि

$$\pi V = n RT$$

$$\therefore n = \frac{\pi V}{RT} = \frac{2.57 \times 10^{-3} \times 0.200}{0.0821 \times 300}$$

$$= 2.09 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{मोलर द्रव्यमान} = \frac{1.26 \text{ g}}{2.09 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 60287 \text{ g mol}^{-1}$$

यह महसूस हो सकता है कि 10^{-3} atm के कोटि के परासरण दाब (जैसा कि उदाहरण 3.5 में दिया गया है) को मापना कठिन है। ऐसा इसलिये नहीं है क्योंकि इस मात्रा का दाब विलयन एवं विलायक के बीच ऊँचाईयों के कुछ सेमी. अन्तर के संगत होता है ऐसे उचाईयों में अन्तर को मापना बिल्कुल आसान है। वास्तव में, क्वथनांक में उन्नयन तथा हिमांक में अवनमन, 10^6 g mol^{-1} के कोटि के मोलर द्रव्यमानों के लिये बहुत तुच्छ ($\approx$ 0.00001 K) होता है। इस प्रकार परासरण दाब एक बहुत ही सुग्राही विधि है। इसलिये इसका प्रयोग वृहद अणुओं के मोलर द्रव्यमानों को ज्ञात करने के लिए किया जाता है।

3.4 आदर्श विलयन (Ideal solution)

पूर्व खण्ड में यह कहा गया है कि आदर्श विलयन राउल्ट के नियम का पालन करते हैं आदर्श विलयन के गुण घटकों के मोल अंश के अनुपात में उनके औसत गुणधर्म हैं। इस प्रकार यदि आदर्श विलयन में घटकों A तथा B के मोलों के समान संख्या हो तो इस विलयन का वाष्प दाब A और B के वाष्पदाबों के ठीक मध्य में होगा।

आणविक स्तर पर आदर्श विलयन क्या है ? यदि A तथा B दो द्रव एक आदर्श विलयन बनाते हैं, तो इसका अर्थ यह हुआ कि A और B अणुओं के बीच आकर्षण बल अर्थात A – B आण्विक अन्योन्य बल (Molecular interaction force) A – A अथवा B – B अणुओं के बीच आकर्षण बल के समान हैं दूसरे शब्दों में, ऐसे विलयन केवल तभी बन सकते हैं जबकि इसके घटक पदार्थ, संरचना (structure) एवं ध्रुवता (Polarity) में समान हों। दूसरे शब्दों में हेक्सेन (Hexane) और हेप्टेन (Heptane) जैसे द्रवों को किसी भी अनुपात में मिश्रित करने पर आदर्श विलयन बनतें हैं क्योंकि दो हेक्सेन अणुओं के बीच अन्योन्य क्रिया दो हेप्टेन अणुओं अथवा एक हेक्सेन और एक हेप्टेन अणुओं के बीच अन्योन्य क्रिया के समान है। एक पूर्ण आदर्श विलयन दुर्लभ होता है लेकिन कई विलयन व्यवहार में आदर्श होते हैं। आदर्श विलयनों के उदाहरण एथिल ब्रोमाइड और एथिल आयोडाइड, बेंजीन तथा टालूईन, क्लोरोबैन्जीन और ब्रोमोबेन्जीन के मिश्रण हैं। साधारणतया सभी विलयन तनुता (dilution) बढ़ाने पर आदर्श व्यवहार प्रस्तुत करते हैं। क्योंकि आण्विक अन्योन्य बल (molecular interaction force) की प्रकृति महत्वपूर्ण ढंग से तब परिवर्तित नहीं होती जब आदर्श विलयन बनाने वाले दो घटकों को एक साथ मिलाया जाता है। यह माना जाता है कि मिश्रित करने पर एन्थैलपी परिवर्तन (change in enthalpy) (ΔH_{mix}) शून्य होना चाहिए। इसी कारण से, मिश्रित करने पर आयतन परिवर्तन (change in volume) (ΔV_{mix}) को भी शून्य होना चाहिए। इस प्रकार एक आदर्श विलयन के निम्न अभिलक्षण हैं। (i) इनमें राउल्ट नियम का पालन होता है, (ii) ΔH_{mix} शून्य होता है और (iii) ΔV_{mix} शून्य होता है।

3.5 अनादर्शीय विलयन (non-ideal solution)

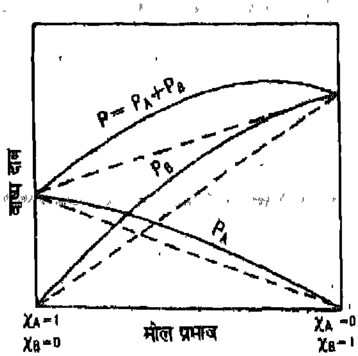
मिश्रणीय द्रवों के कई युग्म अनादर्शीय विलयन बनाते हैं (सारणी 3.2 देखिए) ऐसे विलयन राउल्ट के नियम का पालन नहीं करते।

सारणी 3.2

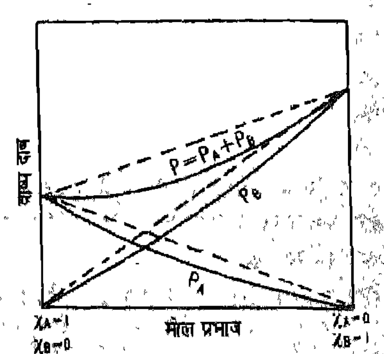
अनादर्शीय मिश्रण (Non ideal Mixture)

धनात्मक विचलन वाले मिश्रण	ॠणात्मक विचलन वाले मिश्रण
$(CH_3)_2CO + CS_2$	$CH_3COOH + C_5H_5N$ (पिरिडीन)
$(CH_3)_2CO + C_2H_5OH$	$CHCl_3 + (CH_3)_2CO$
$C_6H_6 + (CH_3)_2CO$	$CHCl_3 + C_6H_6$
$CCl_4 + C_6H_6$	$CHCl_3 + (C_2H_5)_2O$
$CCl_4 + CHCl_3$	$H_2O + HCl$
$CCl_4 + C_6H_5CH_3$	$H_2O + HNO_3$
$H_2O + CH_3OH$	$(CH_3)_2CO + C_6H_5NH_2$
$H_2O + C_2H_5OH$	

राउल्ट के नियम से विचलन या तो धनात्मक (अर्थात् विलयन का वाष्प दाब उसी संघटन के आदर्श विलयन के वाष्प दाब से अधिक होता है। जैसा कि चित्र 3.6 में दिखाया गया है) या ॠणात्मक (अर्थात्



चित्र 3.6 आदर्श व्यवहार (बिन्दुवत रेखाएं) से धनात्मक विचलन (ठोस रेखाएं) दर्शाने वाली वाष्प दाब का ए ग्राफ।



चित्र 3.7 आदर्श व्यवहार (बिन्दुवत रेखाएं) के ॠणात्मक विचलन (ठोस रेखाएं) दर्शाने वाली वाष्प दाब का ग्राफ

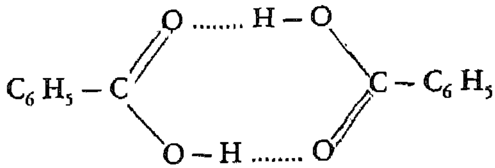
विलयन का वाष्प दाब उसी संघटन के आदर्श विलयन के वाष्प दाब से कम होता है। जैसा कि चित्र 3.7 में दिखाया गया है) आदर्श व्यवहार से विचलन का क्या कारण है? स्पष्ट रूप से अन्योन्य बल की प्रकृति आणविक स्तर पर इसके लिये जिम्मेदार है। हम देख चुके हैं कि A और B घटक वाले विलयन आदर्श रूप से व्यवहार करते हैं शर्त यह है कि A और B समान हों। इसका अर्थ है कि किसी अणु A के इर्द गिर्द आण्विक वातावरण तब तक नहीं बदलता जब तक कि B को A के साथ न मिलाया जाए। यह माना जाता है कि यदि A और B असमान हों तो A तथा B को एक साथ मिलाने पर आणविक वातावरण परिवर्तित हो जाता है। इसी कारण से आदर्श व्यवहार से विचलन होता है। द्रव युग्मों में धनात्मक विचलन तब होता है जब आणविक अन्योन्य बल A—A अथवा B—B आणविक अन्योन्य बलों की तुलना में दुर्बल होता है इसका अर्थ यह हुआ कि A के अणु (या B के अणु) का विलयन से पलायन शुद्ध घटक की तुलना में आसान होगा। इसके परिणामस्वरूप वाष्पदाब बढ़ेगा अर्थात् धनात्मक विचलन होगा इथेनाल तथा साइक्लोहेक्सेन (cyclohexane) का मिश्रण इस प्रकार व्यवहार करते हैं। साइक्लोहेक्सेन मिलाने पर इसके अणु एथेनाल अणुओं के बीच में स्थान प्राप्त करते हैं और इससे हाइड्रोजन बन्ध टूट जाते हैं इससे इथेनाल-इथेनाल अन्तराण्विक आकर्षण (Intermoleculor attraction) कम हो जाता है। यही कारण है कि साइक्लोहेक्सेन-एथेनाल विलयन अनादर्श व्यवहार करता है और राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन प्रदर्शित करता है।

ऋणात्मक विचलन के बारे में अनुमान करना अब कठिन नहीं होना चाहिए। यदि A तथा B दो घटकों के लिये, A और B के बीच अन्योन्य बल, A, A, अणुओ तथा B, B अणुओं के बीच अन्योन्य बल की अपेक्षा अधिक प्रबल हो, तो A और B अणुओं का विलायक की अपेक्षा विलयन से पलायन की प्रवृति कम हो जाती है दूसरे शब्दो में, विलयन के किसी भी संघटन के लिये प्रत्येक घटक का आंशिक दाब राउल्ट के नियम द्वारा प्रागुक्ति की गई आंशिक वाष्प दाब से कम होगा। विलयन का कुल वाष्प दाब भी राउल्ट के नियम के अनुसार निर्धारित वाष्प दाब से कम होगा। ऐसे विलयन राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन देते हैं। उदाहरणार्थ जब क्लोरोफार्म तथा एसीटोन को मिलाया जाता है तो दो आणविक स्पीशीज के मध्य हाइड्रोजन बन्ध बनता है। इससे प्रत्येक घटक के अणुओं के पलायन की प्रवृत्ति कम होती है और इसके परिणामस्वरूप, वाष्पदाब घटने लगता है।

3.6 असाधारण आण्विक द्रव्यमान (Abnormal Molecular mass)

पिछले खण्ड में हम देख चुके हैं कि आणविक द्रव्यमान के निर्धारण के लिये अणुसंख्य गुणों का प्रयोग किया जाता है। परन्तु यह भी देखा गया है कि हिमांक में अवनमन, क्वथनांक में उन्नयन और परासरण दाब का पिछले खण्ड में दिए गए सूत्र से गणना किए गए मान प्रागुक्ति किए गए मान से मेल नहीं खाते हैं। आगे यह भी प्रेक्षित किया जा चुका है कि ऐसा विचलन तभी होता है जब विलेय अणु या तो सगुणित (associated) अथवा वियोजित (dissociated) रूप में रहते हैं।

बेंजोइक अम्ल (C_6H_5COOH) के बैन्जीन मे विलयन के उदाहरण पर विचार करते हैं। यदि विलेय के मोलर द्रव्यमान को हिमांक में अवनमन विधि के द्वारा निर्धारित करते हैं तो यह मान, 244 (लगभग) आता है जो प्रागुक्ति के अनुसार मान, 122 का दुगुना है। इस असामान्य मान की व्याख्या कर सकते हैं यदि मान लें कि बेन्जोइक अम्ल के अणु बैन्जीन में सगुणित होते हैं और द्विलक (dimer) के रूप में हाइड्रोजन बंध से एक साथ बंधे होते हैं।



इसलिए ऐसे विलयन में विलेय कणों की संख्या असंगुणित रूप में उपस्थित कणों की संख्या की आधी होती है क्योंकि अणुसंख्य गुण हिमांक में अवनमन के समान ही केवल विलेय कणों की संख्या पर ही निर्भर करते हैं। यह उनकी प्रकृति पर निर्भर नहीं करते हैं। बेन्जोइक अम्ल के लिये ΔT का मान (बैन्जीन में विलेय) साधारण मान का आधा होगा, इस ΔT के आधार पर मोलर द्रव्यमान अनुमानित मान का दुगुना होगा।

उपरोक्त उदाहरण के विपरीत यह प्रेक्षित किया गया कि प्रबल विद्युत अपघट्य (strong electrolytes) जैसे KCl का आणविक द्रव्यमान अनुमानित मान का लगभग आधा होता है। यहां यह असाधारण मान K^+ और Cl^- आयनों में वियोजन के कारण होता है, आयनों की संख्या का दूना मान हिमांक के अवनमन को भी दूना कर देता है।

1886 में वाण्ट हाफ (Vant Hoff) ने एक कारक i जिसको वाण्ट हाफ कारक (Vant Hoffs factor) से जाना जाता है, का समावेश किया यह संगुणन या वियोजन की मात्रा को व्यक्त करता है इस कारक को निम्न प्रकार परिभाषित करते हैं।

$$i = \frac{\text{सामान्य आण्विक द्रव्यमान}}{\text{प्रेक्षित आण्विक द्रव्यमान}}$$

उपरोक्त उदाहरण मे, संगुणन में i का मान एक से कम होता है जबकि वियोजन के लिये, यह मान एक से अधिक होता है। उदाहरणार्थ, बेन्जोइक अम्ल-बेन्जीन विलयन में i, 0.5 के समीप होता है जबकि KCl के जलीय विलयन के लिये i का मान 2 के समीप होता है।

वाण्ट हाफ कारक का समावेश अणु संख्य गुणधर्मों के समीकरणों को निम्न प्रकार संशोधित करता है;

$$\text{क्वथनांक में उन्नयन, } \Delta T = i\, K_b.m$$

$$\text{हिमांक में अवनमन, } \Delta T = i\, K_f.m$$

$$\text{परासरण दाब, } \pi = i\, n\, RT$$

उदाहरण 3.6

KCl की उस मात्रा की गणना करें जिसके हिमांक में 3 K के अवनमन के लिये 1.0 kg जल में मिलाना आवश्यक होता है।

हल

$$\Delta T = i\, K_f\, m$$

$i = 2$, $K_f = 1.86$ K kg mol^{-1}, $\Delta T = 3$ K रखने पर हमें निम्नलिखित समीकरण प्राप्त होता है।

$$m = \frac{\Delta T}{i K_f} = 0.81 \text{ mol kg}^{-1}$$, अर्थात 0.81 मोल KCl मिलाना चाहिए।

अभ्यास

3.1 निम्न पदों की व्याख्या कीजिये।
1. मोल अंश (mole fraction), 2. मोलरता (molarity), 3. मोललता (molality), 4. आदर्श विलयन (ideal solution) और 5. अणु संख्य गुणधर्म (colligative properties)।

3.2 किसी विलयन में द्रव्यमान के अनुसार 25% जल, 25% एथेनाल और 50% एसीटिक अम्ल है तो प्रत्येक घटक के मोल अंश की गणना करें।

3.3 12 g जल, 108 g एसीटिक अम्ल और 92 g एथिल एल्कोहल के मिश्रण में जल के मोल अश की गणना कीजिए।

3.4 2.82 g ग्लूकोज (आणविक द्रव्यमान = 180) को 30 g जल में घोला गया, निम्न की गणना करें।
(i) विलयन की मोललता
(ii) मोल अंश a. ग्लूकोज b. पानी

3.5 सोडियम हाइड्राक्साइड (आणविक द्रव्यमान 40) के 2.46 g को जल में घोला गया और विलयन को एक आयतनात्मक फ्लास्क में 100 cm^3 तक बनाया गया। विलयन के मोलरता की गणना कीजिए।

3.6 1M सोडियम नाइट्रेट के मोललता की गणना करें यदि विलयन का घनत्व 1.25 g cm^{-3} है।

3.7 सुक्रोज (आणविक द्रवयमान 342 g mol^{-1}) का विलयन उसके 68.4 g को 1000 g जल मे घोलकर बनाया गया तो निम्न को बताएँ ?
(i) 293 K पर विलयन का वाष्पदाब ?
(ii) 293 K पर परासरण दाब ?
(iii) विलयन का क्वथनांक ?
(iv) विलयन का हिमांक ?

293 K पर जल का वाष्पदाब 0.023 atm है। अगर आवश्यक हो तो कोई भी सूचना पाठ्य से ले लें और यह भी मान लें कि विलयन का व्यवहार आदर्श है।

3.8 कार्बन टेट्राक्लोराइड तथा जल अमिश्रणीय हैं जबकि एथिल एल्कोहल और जल सभी अनुपातों मे मिश्रणीय हैं। इस व्यवहार को तीनों यौगिकों के आणविक संरचना से सहसम्बंधित कीजिए।

3.9 बेंजीन (क्वथनांक 353.1 K) और टालूईन C_7H_8 (क्वथनांक 383.6 K) ऐसे दो हाइड्रोकार्बन हैं जो लगभग आदर्श विलयन बनाते हैं, 313 K पर शुद्व द्रवों के वाष्प दाब निम्न हैं।
बैंजीन, 160 mmHg, टालूईन 60 mm Hg। आदर्श विलयन व्यवहार को मानते हुये बैंजीन और टालूईन के आंशिक दाब तथा निम्न लिखित विलयनों के कुल दाब की गणना कीजिएँ।
(i) टालूईन के 4 अणुओं को बैंजीन के एक अणु के साथ मिलाने पर प्राप्त विलयन
(ii) टालूईन तथा बेंजीन के समान अणुओं को मिलाने पर प्राप्त विलयन
(iii) टालूईन तथा बैन्जीन के समान संहतियों को मिलाने पर प्राप्त विलयन।

3.10 0.520 g ग्लूकोज ($C_6H_{12}O_6$) के 80.2 g जल में बने विलयन के लिए (i) क्वथनांक और (ii) हिमाक को प्राप्त कीजिए। जल के लिए $K_f = 1.86$ K/m।

3.11 राउल्ट का नियम क्या है ? उपर्युक्त उदाहरणों से इस नियम से विचलन के लिए जिम्मेदार कारकों का जिक्र कीजिए।

3.12 12.5 g यूरिया के 170 g जल मे विलयन से क्वथनांक में उन्नयन 0.63 K प्राप्त होता है। $K_b = 0.52$ K/m मानते हुए यूरिया के आणविक द्रव्यमान की गणना करें। प्रयोग में लिए गए किसी सूत्र की व्युत्पत्ति कीजिए।

3.13 परासरण दाब क्या है ? इस विधि द्वारा किसी पदार्थ के आणविक दाब को आप कैसे निर्धारित करेंगे ? एक पदार्थ के आणविक द्रव्यमान के यथार्थ मान को प्राप्त करने की दशाएँ क्या हैं ?

3.14 298 K पर किसी विलयन के 100 cm^3, जिसमें 3.002 g अज्ञात विलेय है, का परासरण दाब 2.55 वायुमण्डल है विलेय का आण्विक द्रव्यमान क्या होगा।

3.15 जब सूखे फलों और सब्जियों को जल में रखा जाता है, तो वे धीमे-धीमे फूलते हैं और अपने वास्तविक रूप में वापस लौट आते हैं क्यों ? क्या ताप में वृद्धि इस प्रक्रिया को त्वरित करेगा ? व्याख्या कीजिए।

3.16 नाइट्रोबैन्जीन, $C_6H_5NO_2$ का सामान्य हिमांक 278.82 K है, एक निश्चित विलेय का नाइट्रोबैन्जीन में 0.25 मोलाल विलयन हिमांक में 2 डिग्री की कमी करता है तो नाइट्रोबैन्जीन के लिये K_f के मान की गणना करें।

3.17 अणुसंख्य गुणों का प्रयोग करने पर आप पदार्थों का कभी-कभी असाधारण आणविक द्रव्यमान क्यों प्राप्त करते हैं ? इस प्रकार प्राप्त हुये परिणाम में असमान्यता लाने वाले कारकों की उचित उदाहरण के साथ व्याख्या कीजिए।

एकक 4

रासायनिक उष्मागतिकी

(CHEMICAL THERMODYNAMICS)

''ब्रह्माण्ड की ऊर्जा स्थिर है किन्तु इसकी अव्यवस्था बढ़ रही है''

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे :

- उष्मागतिकी का प्रथम नियम और उसका अनुप्रयोग;
- आन्तरिक ऊर्जा तथा एन्थैल्पी का अवस्था-चरों (state variables) के साथ सम्बन्ध स्थापित करना;
- उष्मागतिकी के द्वितीय नियम का कथन तथा एन्ट्रापी एवं प्राप्यतम ऊर्जा (free energy) में परिवर्तनों के आधार पर किसी रासायनिक अथवा भौतिक परिवर्तनों के स्वतः होने की प्रागुक्ति;
- उष्मागतिकी का तृतीय नियम।

हम यह देख चुके हैं कि भौतिक व रासायनिक परिवर्तनों के दौरान ऊर्जा में परिवर्तन होता है। ऐसे ऊर्जा परिवर्तनों का अध्ययन ही उष्मागतिकी है। रासायनिक का उष्मागतिकी के नियम की सहायता से हम इस बात को प्रागुक्ति करते हैं, कि कोई रासायनिक परिवर्तन कुछ निश्चित परिस्थितियों में ही हो सकते हैं या नहीं। उष्मागतिकी के सिद्धांत अभिक्रिया की सीमा (Extent) के निर्धारण में भी सहायता करते है।

4.1 कुछ आधारभूत अवधारणाएँ (Some basic concepts)

ग्यारहवीं कक्षा में, हम रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान ऊर्जा परिवर्तन का अध्ययन कर चुके हैं। उष्मागतिकी से प्राप्त ज्ञान, तंत्रों (Systems) से संबंधित होते है। एक तंत्र से हमारा तात्पर्य ब्रह्मांड के उस हिस्से से है जिसका निश्चित सीमा में अध्ययन किया जाता है। तंत्र के अलावा शेष हिस्से को परिवेश (Surrounding) कहा जाता है। उदाहरणार्थ, यदि हम A और B दो पदार्थों की अभिक्रियाओं का अध्ययन कर रहे हैं तो A और B की अभिक्रिया मिश्रण तंत्र बनाएगी। शेष सभी (अर्थात बीकर जिसमें मिश्रण रखा गया है तथा कमरा जिसमें बीकर रखा गया है), परिवेश कहलाते हैं।

तंत्र को तब वियुक्त (isolated) कहा जाता है जबकि उसमें पदार्थ तथा ऊर्जा का परिवेश के साथ विनिमय (exchange) नहीं होता। एक थर्मस फ्लास्क में रखी काफी वियुक्त तंत्र का उदाहरण है क्योंकि न तो यह पदार्थ ही खो अथवा प्राप्त कर सकता है और न ही यह ऊर्जा खो अथवा प्राप्त कर सकता है। तंत्र को तब, हम संवृत्त (closed) कहते हैं जब यह ऊर्जा का विनिमय तो करता हो परन्तु पदार्थ का नहीं। स्टेनलेस स्टील के फ्लास्क में रखी काफी एक संवृत्त तंत्र का उदाहरण है क्योंकि इसमें ऊर्जा खोई अथवा प्राप्त (स्टील के दीवार से होकर) की जा सकती है परन्तु पदार्थ के साथ ऐसा नहीं होता। तंत्र को विवृत तंत्र (open system) हम तब कहते हैं जब वह पदार्थ तथा ऊर्जा दोनों का परिवेश के साथ विनिमय करता हो। उपरोक्त उदाहरणों में, यदि थर्मस फ्लास्क या स्टील फ्लास्क बद न हो तो हमारे पास संवृत्त तंत्र होगा। सभी जीवित तंत्र संवृत्त तंत्र हैं क्योंकि वे लगातार पदार्थ तथा ऊर्जा का परिवेश के साथ विनिमय करते रहते हैं।

उष्मागतिकीय तंत्र की अवस्था का वर्णन उसके मापन योग्य गुणों से करते हैं। उदाहरणार्थ, गैस की अवस्था का वर्णन इसके दाब (P), आयतन (V), ताप (T), इत्यादि से करते हैं। P, V, T जैसे परिवर्तियों को अवस्था फलन (state functions) कहते हैं क्योंकि इनके मान केवल अवस्था पर निर्भर करते हैं। इनके मान केवल तंत्र की अवस्था पर निर्भर करते हैं, ये इस बात पर निर्भर नहीं करते कि अवस्था कैसे प्राप्त हुई। अवस्था फलन के विचार को समझने के लिए, एक परिचित स्थिति पर विचार करते हैं, माना कि हमें एक घर के पांचवे मंजिल पर जाना है जो निचले फ़र्श से h मीटर की ऊंचाई पर है। 'h' अवस्था फलन है क्योंकि इसका मान पांचवे मंजिल के स्थिति पर निर्भर करता है न कि इस बात पर निर्भर करता है कि हम सीढ़ियों से ऊपर जाते हैं या लिफ्ट से अवस्था फलन वाली राशियां बहुत ही उपयोगी होती हैं, क्योंकि उनके मान में परिवर्तन तंत्र की प्रारम्भिक एवं अन्तिम अवस्थाओं पर ही निर्भर करता है, न कि इस बात पर कि परिवर्तन कैसे किया जाय।

अवस्था चर, मात्रा स्वतंत्र (intensive) एवं मात्राश्रित (extensive) हो सकते हैं। मात्रा स्वतंत्र (जैसे ताप, दाब, सांद्रता) के मान तंत्र के आकार पर निर्भर नहीं करता। मात्राश्रित चर (जैसे आयतन, द्रव्यमान, सतह का क्षेत्रफल) तंत्र के आकार के समानुपाती होते हैं।

उष्मागतिकीय तंत्र की अवस्था किसी प्रक्रम के द्वारा परिवर्तित की जा सकती है। प्रक्रम तब समतापीय (isothermal) कहलाता है जब तंत्र में परिवर्तन के दौरान ताप स्थिर रहे। प्रक्रम रुद्धोष्म (adiabatic) तब कहलाता है जब तंत्र में परिवर्तन के साथ उष्मा का विनिमय न करे। किसी महत्वपूर्ण प्रक्रम को उत्क्रमणीय (reversible) तब कहते हैं जब परिवर्तन इतनी धीमी गति से किया जाए कि तंत्र तथा परिवेश

सदैव साम्य (equilibrium) में रहें। यदि यह स्थिति न हो तो प्रक्रम अनुत्क्रमणीय (irreversible) कहलाता है।

4.2 उष्मागतिकी का प्रथम नियम (First law of thermodynamics)

उष्मागतिकी का प्रथम नियम ऊर्जा संरक्षण के नियम के समान है। इस नियम को कई तरीको से कह सकते हैं लेकिन निम्न तरीके हमारे लिए उपयोगी है :

(i) ऊर्जा न तो उत्पन्न की जा सकती है और न ही नष्ट की जा सकती है।

(ii) ब्रह्माण्ड की सम्पूर्ण ऊर्जा स्थिर है। अब हम देखते हैं कि रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊर्जा परिवर्तन के बारे में प्रथम नियम हमें किस तरह की उपयोगी जानकारी देता है।

4.2.1 आन्तरिक ऊर्जा (internal energy)

उष्मागतिकीय तंत्र की ऊर्जा सामान्यत: आन्तरिक ऊर्जा कहलाती है। आन्तरिक ऊर्जा मे सभी प्रकार की ऊर्जाएँ निहित होती है। किसी निकाय की आन्तरिक ऊर्जा कई घटकों से मिलकर बनी होती है, जैसे (i) अणुओं की स्थानातरण ऊर्जा (translational energy), (ii) अणुओं की घूर्णन ऊर्जा (rotational energy), (iii) अणुओं की कम्पन ऊर्जा (vibrational energy), (iv) परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन तथा नाभिक के मध्य कूलाम्मी ऊर्जा (Coulombic energy), (v) तंत्र के रचक कणों (constituent particles) की अन्योन्य क्रिया ऊर्जा (interaction energy)।

उष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार एक वियुक्त तत्र की आन्तरिक ऊर्जा स्थिर होती है, फिर भी प्रथम नियम आन्तरिक ऊर्जा के वास्तविक मान (परम मान) के मापन की विधि नहीं प्रदान करता। यह केवल आन्तरिक ऊर्जा के परिवर्तन को मापने की विधि बताता है।

जैसा कि ऊपर कहा जा चुका है कि किसी तत्र की अवस्था को ताप और दाब जैसे परिवर्तीयों के मान को बताकर परिभाषित किया जा सकता है। तंत्र की आन्तरिक ऊर्जा उसकी अवस्था पर निर्भर करती है वह इस बात पर निर्भर नहीं करती कि तत्र उस अवस्था को कैसे प्राप्त करता है। इसलिए, आन्तरिक ऊर्जा एक अवस्था फलन है।

एक आदर्श गैस के प्रतिदर्श पर विचार करते हैं जो 100 K तथा 1 atm पर 1लिटर आयतन घेरता है (अवस्था A) 200 K तथा 0.5 atm (अवस्था B) पर, गैस 4 लिटर आयतन घेरती हैं। अवस्था A तथा B में आन्तरिक ऊर्जा (internal energy) को क्रमश: E_1 तथा E_2 से प्रदर्शित करते हैं। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार अवस्था A में आन्तरिक ऊर्जा, E_1 तथा अवस्था B में आन्तरिक ऊर्जा E_2 स्थिर हैं और, इसलिए उनका अंतर, ΔE अवस्था A तथा B के मध्य लिए गए रास्ते पर निर्भर नहीं है। इसमें कोई अन्तर नहीं होता कि दाब परिवर्तन के पूर्व गैस को गर्म किया जाता है अथवा दाब परिवर्तन के पश्चात् गर्म किया जाता है सम्पूर्ण परिवर्तन कई पदों में किया जाता है। ऊर्जा में परिवर्तन प्रत्येक पद मे समान होती है। क्योंकि प्रारम्भिक एवं अन्तिम अवस्था प्रत्येक पद में एक ही होते हैं।

तंत्र की आंतरिक ऊर्जा दो तरीकों से परिवर्तित की जा सकती है : (i) या तो तंत्र में उष्मा का प्रवाह किया जाय या उष्मा तंत्र से बाहर ली जाए, (ii) तंत्र पर कार्य किया जाए अथवा तत्र द्वारा कार्य किया जाए। एक ऐसे तंत्र पर विचार करते हैं जिसकी आन्तरिक ऊर्जा E_1 है। यदि तत्र को q उष्मा दी जाय, तो उसकी आन्तरिक ऊर्जा बढ़कर $E_1 + q$ हो जायगी। यदि कार्य w तंत्र पर किया जाए, तो इसकी अन्तिम अवस्था में आन्तरिक ऊर्जा E_2 निम्न प्रकार दी जाती है।

$$E_2 = E_1 + q + w \quad (4.1)$$

अथवा $$E_2 - E_1 = q + w$$

अथवा $$\Delta E = q + w \quad (4.2)$$

आंतरिक ऊर्जा, कार्य तथा उष्मा के मध्य यह सम्बन्ध उष्मा **गतिकी के प्रथम नियम** का गणितीय रूप है।

आइए हम q तथा w के चिन्ह परिपाटी की व्याख्या करें। यदि हम 20 kJ उष्मा उर्जा तंत्र को दें तो हम $q = 20$ kJ लिखते हैं लेकिन यदि उसी उष्मा को तंत्र से परिवेश को स्थानांतरित करें तो हम $q = -20$ kJ लिखेंगे (क्योंकि वहाँ तंत्र के उर्जा में कमी होती है।).

जब कार्य तंत्र पर किया जाता है तो तंत्र की उर्जा बढ़ती है। मान लें कि हम तंत्र पर कार्य करके उसको 10 kJ उर्जा स्थानांतरित करें तो हम $w = 10$ kJ लिखेंगे। लेकिन यदि तंत्र स्वयं परिवेश पर कार्य करता है, तो वह ऐसा अपने स्वयं के आन्तरिक उर्जा वेग को खर्च करके करेगा। यहाँ हम $w = -10$ kJ लिखेंगे।

जब w अथवा q धनात्मक हों तो इसका अर्थ यह होगा कि उर्जा कार्य अथवा उष्मा के रूप में तंत्र को दी जाती है। ऐसे में, तंत्र की आन्तरिक उर्जा बढ़ती है। जब w अथवा q ऋणात्मक होता है, तो इसका अर्थ यह हुआ कि तंत्र के द्वारा कार्य हुआ अथवा ऊष्मा के रूप में ऊर्जा दी गई है। ऐसे में, तंत्र की आन्तरिक ऊर्जा घटती है।

संक्षेप में, जब
तंत्र के द्वारा उष्मा अवशोषित होती है, तो q धनात्मक होता है;
तंत्र के द्वारा उष्मा बाहर निकाली जाती है तो q ऋणात्मक होता है;
कार्य तंत्र पर होता है, तो w धनात्मक होता है;
कार्य तंत्र के द्वारा होता है तो w ऋणात्मक होता है;

यह ध्यान देने योग्य बात है कि q तथा w अवस्था परिवर्ती नहीं हैं। क्योंकि q तथा w के मान परिवर्तन के तरीके पर निर्भर करते हैं। *समीकरण 4.2 का अर्थ यह है कि यद्यपि q और w अवस्था परिवर्ती* नहीं है, परन्तु $q + w$ ($= \Delta E$) अवस्था परिवर्ती होता है; अर्थात् $q+w$ इस बात पर निर्भर करता है कि परिवर्तन कैसे किया गया है।

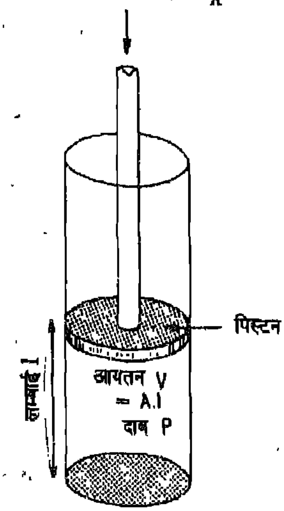
यदि किसी तंत्र में परिवर्तन इस प्रकार होता है कि इसमें आन्तरिक ऊर्जा स्थिर है (अर्थात् $\Delta E = 0$), तब $-w = P\Delta q$ हो जाता है। इसका अर्थ यह हुआ कि तंत्र द्वारा किया गया कार्य उसके द्वारा अवशोषित ऊष्मा के बराबर होगा।

कार्य दो प्रमुख प्रकार के होते हैं जो साधारणतया रसायन विज्ञान में प्रयुक्त किए जाते हैं। ये हैं, वैद्युत कार्य (electrical work), तथा यांत्रिक कार्य (mechanical work) है। वैद्युत कार्य तंत्र में वहाँ महत्वपूर्ण है जहाँ अभिक्रियाएँ आयनों के मध्य होती हैं। परन्तु यांत्रिक कार्य तब होता है जब तंत्र निकाय के आयतन में परिवर्तन बाहर से लगाए गए दाब के कारण हो।

यांत्रिक कार्य विशेष रूप से गैसों वाले तंत्रों में महत्वपूर्ण है। गैसों की कुछ निश्चित अभिक्रियाओं में, आयतन में परिवर्तन एक स्थिर वायुमंडलीय दाब पर होता है। यदि अभिक्रिया के दौरान तंत्र में प्रसार होता है,

दाब आयतन कार्य

दाब आयतन कार्य को समझने के लिए, हम एक ऐसे सिलिण्डर को लेते हैं जिसमें V आयतन की गैस भरी होती है और इसमें एक A अनुप्रस्थ क्षेत्रफल का पिस्टन लगा होता है। पिस्टन के द्वारा बाह्य दाब P लगाया जाता है और मानते हैं कि यह बहुत ही कम दूरी dl तक गति करता है।



आयतन में परिवर्तन dV को निम्न समीकरण के द्वारा दे सकते हैं।

$$dV = A.\,dl$$

हम जानते है। दाब = बल/क्षेत्रफल

इसलिए, पिस्टन पर बल = P.A

यदि कार्य पिस्टन की बहुत ही कम गति के कारण किया जाता है तब

$$dw = -P\,A\,dl = -PdV \text{ (क्योंकि } Adl = dV)$$

इस प्रकार कुल किए गए कार्य w (जबकि P स्थिर रहता है) को निम्न प्रकार व्यक्त करते हैं।

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P\,(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

तो ऐसी स्थिति में दाब-आयतन कार्य (pressure-volume work) होता है। यदि दाब P स्थिर रहे और आयतन V_1 से V_2 तक परिवर्तित हो, तो तंत्र के द्वारा किया गया कार्य निम्न समीकरण के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

$$w = -P(V_2 - V_1) = -P\,\Delta\,V$$

समीकरण 4.2 में w के व्यंजक को प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$\Delta\,E = q - P\,\Delta\,V \qquad (4.3)$$

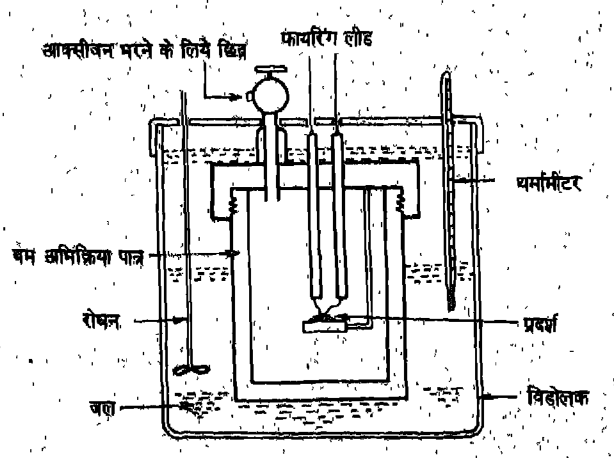
यदि प्रक्रिया को स्थिर आयतन (अर्थात् $\Delta\,V = 0$) पर सम्पादित किया जाय, तो

$$\Delta\,E = -q_b \qquad (4.4)$$

q_v में V पदान्त यह प्रदर्शित करता है कि आयतन स्थिर है।

समीकरण 4.4 यह प्रदर्शित करता है कि स्थिर आयतन पर अवशोषित उष्मा को माप कर ΔE को निर्धारित किया जा सकता है।

ऐसे मापन बम-कैलोरीमीटर में किए जाते हैं। (चित्र 4.2)।



चित्र 4.2 बम कैलोरी मीटर

4.2.2 एन्थैल्पी (enthalpy)

रासायनिक अभिक्रियाएँ सामान्यतया स्थिर दाब पर होती हैं (जो आमतौर पर वायुमण्डलीय दाब होता है)। समीकरण 4.4 स्थिर दाब पर अवशोषित/उत्पन्न हुई उष्मा के लिए प्रयुक्त नहीं हो सकता क्योंकि इस समीकरण में आया हुआ q_v स्थिर आयतन पर अवशोषित/उत्पन्न हुई उष्मा है। यहां एक नए अवस्था फलन जिसे, एन्थैल्पी (H) कहते हैं तथा जो स्थिर दाब पर होने वाले परिवर्तनों की व्याख्या करता है, को परिभाषित करना उपयोगी होगा।

$$H = E + PV \tag{4.5}$$

H के परिभाषा के आधार पर एन्थैल्पी में परिवर्तन (ΔH) निम्न समीकरण के द्वारा दिया जाएगा

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + P \Delta V \\ &= \Delta E + P \Delta V + V \Delta P \end{aligned} \tag{4.6}$$

यदि परिवर्तन स्थिर दाब पर होता है (अर्थात् $\Delta P = 0$), तो

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \qquad \text{(स्थिर दाब पर)} \tag{4.7}$$

समीकरण 4.7 में 4.3 को प्रतिस्थापित करने पर, हम पाते हैं;

$$\Delta H = q \qquad \text{(स्थिर दाब पर)}$$

अथवा $$\Delta H = q_p \qquad (4.8)$$

जहाँ संकेत q_p का प्रयोग स्थिर दाब पर ऊष्मा में परिवर्तन को प्रदर्शित करने के लिए किया गया है।

समीकरण (4.8) महत्वपूर्ण है क्योंकि यह प्रदर्शित करता है कि जब हम निश्चित दाब पर ऊष्मा में परिवर्तन को मापते हैं तब हम वास्तव में एन्थैल्पी में ही परिवर्तन को मापते हैं। यह वही धारणा है जो हम ग्यारहवीं कक्षा में ऊर्जा विज्ञान के अध्ययन में मान लिए थे। प्रयोगशाला में हम कैलोरीमितीय ढंग से स्थिर दाब पर अभिक्रिया के दौरान ऊष्मा परिवर्तन को मापते हैं और इसके द्वारा अभिक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन को निर्धारित करते हैं।

Δ तथा ΔE में अन्तर ठोसों या द्रवों के लिए प्रायोगिक तौर पर सार्थक नहीं है। फिर भी, यह अन्तर तब सार्थक हो जाता है जब गैसें भाग लेती हैं। यदि स्थिर दाब तथा ताप पर V_A गैसीय अभिकारकों का कुल आयतन हो, V_B गैसीय उत्पादों का कुल आयतन हो, n_A गैसीय अभिकारकों में मोलों की कुल संख्या हो, n_B गैसीय उत्पादों में मोलों की संख्या हो, तो आदर्श गैस नियम का प्रयोग करते हुए हम लिखते हैं;

$$PV_A = n_A RT$$

और $$PV_B = n_B RT$$

इसलिए $$PV_B - PV_A = n_B RT - n_A RT$$

या $$P \cdot \Delta V = \Delta n RT \qquad (4.9)$$

हम जानते हैं कि स्थिर दाब पर $\Delta H = \Delta E + P \Delta V$

इसलिए, $$\Delta H = \Delta E + (\Delta n)\ RT \qquad (4.10)$$

उपरोक्त समीकरण ΔH के ΔE में अथवा ΔE के ΔH में परिवर्तन के लिए उपयोगी है।

उदाहरण 4.1

स्थिर आयतन पर $CH_4(g)$ की दहन ऊष्मा (heat of combustion) का मापन 298.2K पर एक बम कैलोरीमापी में किया जाता है और इसका मान –885389 J/mol पाया जाता है। एन्थैल्पी में परिवर्तन (ΔH) ज्ञात कीजिए।

हल

CH_4 गैस के दहन से $CO_2(g)$ और H_2O (l) प्राप्त होते हैं;

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l);\ \Delta E = 885389\ J/mol$$

$$\Delta n = 1 - (1 + 2) = -2$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\ RT$$

$$\Delta H = -885389\ J\ mol^{-1} + (-2)\ [8.3143\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}] \times (298.2\ K)$$

$$\Delta H = -885389\ J\ mol^{-1} - 4959\ J\ mol^{1}$$

$$\Delta H = -890348\ J\ mol^{-1} = 890.348\ kJ\ mol^{-1}$$

4.2.3 प्रथम नियम के अनुप्रयोग

i. अभिक्रिया की एन्थैल्पी (Enthalpy) : जब कोई अभिक्रिया कई चरणों में होती है, तो कुल एन्थैल्पी परिवर्तन व्यक्तिगत चरणों के एन्थैल्पी परिवर्तन का योग होता है। इस कथन को हैस का नियम (Hess's law) कहते हैं। इस नियम को या तो ऊर्जा संरक्षण के नियम (law of conservation of energy) का एक व्यंजक (expression) मान सकते हैं या उससे यह स्पष्ट है कि एन्थैल्पी एक अवस्था फलन (state function) है। हैस का नियम व्यवहार में तब अधिक उपयोगी होता है, जब इसको उष्मागतिकी चक्र (Thermodynamic cycles) पर लागू करते हैं (उदाहरण 4.2 देखें)।

सारणी 4.1

298 K पर मानक सम्भवन एन्थैल्पी

पदार्थ	ΔH_f^o (298 K) ($kJ\ mol^{-1}$)	पदार्थ	ΔH_f^o (298 K) ($kJ\ mol^{-1}$)
H_2 (g)	0.0	Br_2 (g)	30.71
H (g)	217.7	I_2 (s)	0.0
H_2O (l)	– 286.0	I_2 (g)	62.26
H_2O (g)	–241.8	Cl (g)	121.4
H_2O_2 (l)	–188.0	Br (g)	111.8
C (g)	718.4	I (g)	106.6
C (हीरा)	1.896	HF (g)	– 268.6
C (ग्रेफाइट)	0.0	HCl (g)	– 92.30
CO (g)	– 110.5	HBr (g)	– 36.23
CO_2 (g)	– 393.5	HI (g)	25.44
CH_4 (g)	– 74.85	H_2S (g)	– 20.17

— 84.68	S (विषमलाम्बाक्ष)	0.0
52.30	S (एकनताक्ष)	0.2971
226.7	SO_2 (g)	— 296.9
49.04	$CaCO_3$ (कैल्साइड)	— 1207
82.93	Hg (l)	0.0
472.7	Hg_2Cl_2 (s)	— 264.9
90.37	NaCl(s)	— 411.0
33.85	Na_2CO_3 (s)	—1131
81.85	KCl (s)	— 435.9
— 46.19		
142.3	KNO_3 (s)	— 492.7
247.5	AgCl (s).	—.127.0
23.0		

केसी तत्व की संभवन ऊर्जा शून्य होती है)

नक्रिया की एन्थैल्पी उन दशाओं पर निर्भर करती है, जिस पर वह सम्पन्न की जाती है है कि एन्थैल्पी आंकड़ों को बताने के लिए कुछ मानक दशाओं को चुनें। अभिक्रिया के पी (standard enthalpy), एन्थैल्पी परिवर्तन का वह मान है जो अभिक्रिया के 1)8 K ताप पर सम्पन्न होने पर प्राप्त होती है। मानक एन्थैल्पी को ΔH° से प्रदर्शित

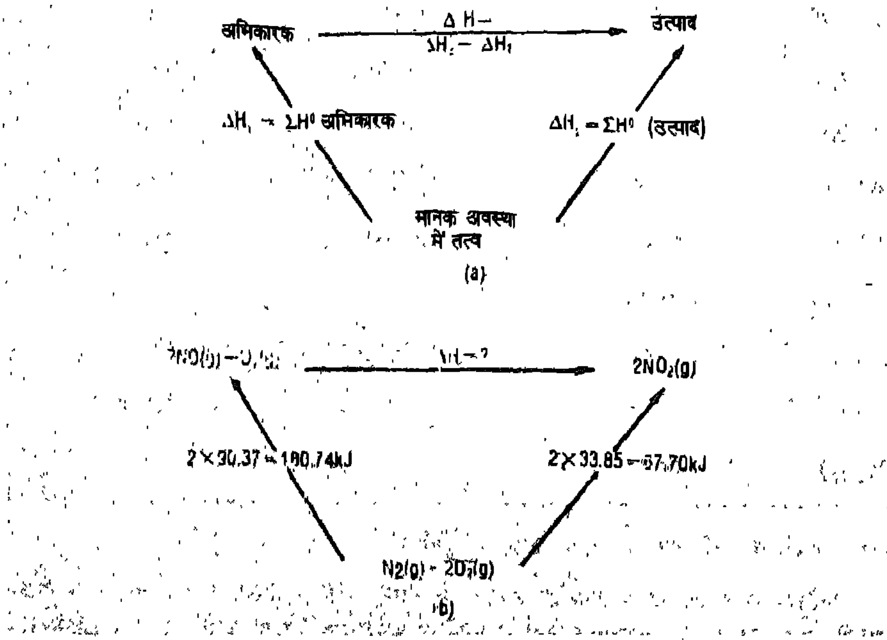
म से कुछ अभिक्रियाओं के एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना कुछ अन्य उपयुक्त अभिक्रियाओं त मानों से करते हैं। इस तथ्य के अनुसार कुछ चुने गए अभिक्रियाओं की सारणी बनाना है। इस सारणी की सहायता से अधिकांश अभिक्रियाओं के एन्थैल्पी परिवर्तनों की गणना इस प्रकार मानक सम्भवन एन्थैल्पी (standard heat of formation) जिसको करते है, का सारणीयन काफी महत्वपूर्ण सूचनाएं देता है। एक यौगिक के ΔH_f° का क्या भेक्रिया की ΔH_f को प्रदर्शित करता है, जिसमें एक यौगिक का 1 मोल उसके स्थाई रूप । मानक अवस्था में बनता है। किसी तत्व के मानक अवस्था से तात्पर्य है कि वह तत्व

298 K तथा 1 वायुमंडलीय दाब पर स्थाई तथा शुद्ध अवस्था में है। उदाहरणार्थ, कार्बन, आक्सीजन, सल्फर तथा मर्करी की मानक अवस्थाएं क्रमशः ग्रेफाइट, आक्सीजन, विषमलम्बाक्ष गन्धक और द्रव मर्करी हैं। कुछ पदार्थों के मानक सम्भवन एन्थैल्पी, $\Delta H^\circ{}_f$ सारणी 4.1 में दी गई है।

ΔH_f° के मानों के पदों में, यहां समझना आसान है। किसी अभिक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन को निम्न प्रकार दिया जाता है।

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_f^\circ \text{ (उत्पाद)} - \Sigma \Delta H_f^\circ \text{ (अभिकारक)}$$

अर्थात् $\Delta H =$ (उत्पादों के मानक संभवन एन्थैल्पी का योग) — (अभिकारकों के मानक सम्भवन एन्थैल्पी का योग)



चित्र 4.3 अभिकारकों एवं उत्पादों के सारणीबद्ध संभावन ऊष्मा से किसी अभिक्रिया के ऊष्मा के गणना की योजना (a) आधारभूत सिद्धान्त (b) $2\,NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,NO_{2(g)}$ अभिक्रिया का विशिष्ट उदाहरण

किसी अभिक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना करने के लिए, चित्र 4.3अ में प्रदर्शित चित्र के रूप में हम एक उष्मागतिकी चक्र बनाते हैं और तब हैस के नियम को लागू करते हैं। उदाहरणार्थ, चित्र 4.3ब में 298 K पर अभिक्रिया के एन्थैल्पी का मान 113.04 kJ mol^{-1} निकाला गया है।

उदाहरण 4.2

सारणी 4.1 में दिए गए मानक सम्भवन एन्थैल्पी आंकड़ों का प्रयोग करते हुए, निम्न अभिक्रिया के एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना कीजिए।

$$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

क्या यह अभिक्रिया उष्माक्षेपी है (exothermic) या उष्माशोषी (endothermic) है ?

हल

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \Delta H_f^\circ (\text{उत्पाद}) - \Sigma\, \Delta H_f^\circ\ (\text{अभिकारक})$$

सारणी 4.1 से

$$\Delta H_f^\circ [H_2O\ (l)] = -\ 188\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ [H_2O\ (l)] = -\ 286\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ [O_2(\ g\ )] =\ 0$$

इसलिए

$$\Delta H^\circ = 2[\ \Delta H_f^\circ (l)\ H_2O\ (l) + \Delta H_f^\circ (O_2)(\ g\ )]$$
$$-\ 2[\ \Delta H_f^\circ (H_2O\ (l) = 2(-286) + 0 - 2(-188)$$

$$= -\ 196\ kJ\ mol^{-1}$$

क्योंकि ΔH° ऋणात्मक है इसलिए अभिक्रिया उष्माक्षेपी है।

उदाहरण 4.3

निम्न अभिक्रिया के लिए मानक एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH°) तथा मानक आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन (ΔE°) की गणना कीजिए।

$$OF_2(g) + H_2O(g) \rightarrow O_2(g) + 2HF(g)$$

जबकि विभिन्न यौगिकों की मानक सम्भवन एन्थैल्पी परिवर्तन ($\Delta H^\circ{}_f$) का मान है;

$$OF_2(g) = +23.0\ kJ\ mol^{-1},\ H_2O(g) = -241.8\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\text{एवं } HF\ (g) = -\ 268.6\ kJ\ mol^{-1}$$

हल

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \Delta H_f^\circ (\text{उत्पाद}) - \Sigma\, \Delta H_f^\circ (\text{अभिकारक})$$

$$= 2(-268.6\ kJ) + \{\ (\ +23.0\ kJ) + (-241.8\ kJ)\ \}$$

$$= -537.2\ kJ + 218.8\ kJ = -318.4\ kJ$$

याद रखें कि किसी तत्व के लिए ΔH_f^o सर्वदा शून्य होता है। यहां $O_2(g)$ के लिए ΔH_f^o शून्य है। $\Delta H = \Delta E + (\Delta n)RT$ इस अभिक्रिया में हम जानते हैं कि $\Delta n = +1$

मानक अवस्था में,

$$\Delta E^o = \Delta H^o - (\Delta n)RT$$
$$= -318.4 \text{ kJ mol}^{-1} - (1 \text{ mol}) [8.31 \text{ J/K mol} \times (298 \text{ K})$$
$$= 318.4 \text{ kJ mol}^{-1} - 2476 \text{ J mol}^{-1}$$
$$= 318.4 \text{ kJ mol}^{-1} - 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$= -320.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

बन्ध उर्जा (Bond energy) : द्वि परमाण्विक अणु (जैसे H_2, C^l_2 और O_2) की बन्ध ऊर्जा इनके वियोजन ऊर्जा (dissociation energy) के तुल्य होती है। एक बन्ध की वियोजन ऊर्जा को गैसीय गुण में उपस्थित परमाणुओं के बीच बने बन्ध के वियोजन में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन से परिभाषित करते है। उदाहरणार्थ हम H_2 तथा Cl_2 अणुओं पर विचार करते हैं:

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g); \Delta H = 435.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g); \Delta H = 243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ΔH का घनात्मक मान यह प्रदर्शित करता है कि बन्ध का टूटना एक उष्माशोषी प्रक्रिया (endothermic process) है) दो भिन्न-भिन्न परमाणु वाले द्वि परमाण्विक अणुओं के बन्ध के वियोजन ऊर्जा की गणना हैस के नियम के प्रयोग से करते हैं।

HCl के लिए

$$HCl(g) \rightarrow H(g) + Cl(g); \Delta H = ?$$

यहाँ सम्भवन एन्थैल्पी निम्न है:

$$HCl(g) = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H(g) = -217.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Cl(g) = -121.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

जैसा कि हम जानते हैं:

$$\Delta H^o = \Sigma \Delta H_f^o(\text{उत्पाद}) - \Sigma \Delta H_f^o(\text{अभिकारक})$$

$$= 217.7 + 121.4 - (-92.2)$$

$$= 431.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (298 K पर)}$$

एक ही प्रकार के बहु परमाण्विक अणु में उत्तरोत्तर (successive) बन्धों के लिए वियोजन ऊर्जा सामान्यतया समान नहीं होती है। उदाहरणार्थ मिथेन (CH_4) में C – H बन्ध की उत्तरोत्तर वियोजन ऊर्जा एक दूसरे से भिन्न होती है।

$$H_3C - H = +425 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_2C - H = +470 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$HC - H = +416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C - H = +335 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इन अन्तरों के अतिरिक्त, C – H बन्ध ऊर्जा को पारिभाषित करना उपयोगी होता है। यह ऊर्जा विभिन्न मानों का औसत होती है। C – H बन्ध की बन्ध ऊर्जा वास्तव में विभिन्न हाइड्रोकार्बनों, CH_4, C_2H_6, C_3H_8 इत्यादि में C – H बन्धों के वियोजन ऊर्जाओं का औसत निकालकर प्राप्त करते हैं। *बहु परमाण्विक अणुओ* (Poly atomic molecules) *में, एक निश्चित प्रकार के बन्ध के औसत वियोजन ऊर्जा को बन्ध ऊर्जा के रूप में जाना जाता है।* सारणी 4.2 में कुछ सामान्य बन्ध ऊर्जा के मान दिए गए हैं।

सारणी 4.2

बन्ध ऊर्जाएँ

बन्ध	बन्ध उर्जा *(kJ mol⁻¹)*	बन्ध	औसत बन्ध उर्जा *(kJ mol⁻¹)*	बन्ध	औसत बन्ध उर्जा *(kJ mol⁻¹)*
H–H	436	O–O	138	C–H	485
H–F	565	N–N	159	C–Cl	326
H–Cl	431	N=N	418	C–O	335
H–Br	364	C–C	347	C=O	707
H–I	297	C=C	619	C–N	293
F–F	155	C≡C	812	C=N	616
Cl–Cl	242	O–H	463	C≡N	879
Br–Br	190	N–H	389		
I–I	149	C–H	413		
O=O	494				
N≡N	941				

* ये बन्ध ऊर्जाएँ उन द्विपरमाणुक अणुओं की वियोजन ऊर्जाएँ हैं जिनमें केवल एक ही बन्ध होता है। इसलिए ये उनके यथार्थ मान को प्रदर्शित करते हैं।

** ये बन्ध ऊर्जाएँ उन अणुओं से प्राप्त की गई हैं जिनमें एक से अधिक बन्ध होता है। इसलिए ये इनके औसत मान है।

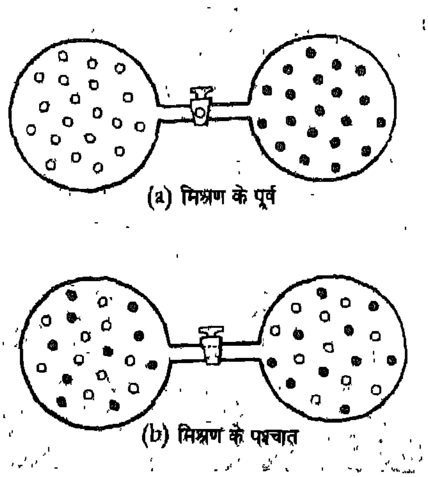
4.3 उष्मागतिकी का द्वितीय नियम (Second law of thermodynamics)

हम देख चुके हैं कि आन्तरिक ऊर्जा तथा एन्थैल्पी की अवधारणाएँ जिनका विवेचन उष्मागतिकी के प्रथम नियम में दिया गया है, कैसे रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊर्जा के रूपान्तरण को समझने में हमारी सहायता करती हैं। प्रथम नियम का सार यह है कि सभी भौतिक एवं रासायनिक प्रक्रियाएँ इस ढंग से होती हैं कि ब्रह्माण्ड की कुल ऊर्जा (अर्थात् तंत्र एवं परिवेश की ऊर्जा) स्थिर है। यह नियम पूर्णरूपेण सत्यापित हैं क्योंकि ऐसा कोई भी रूपान्तरण नहीं पाया गया है, जो कि ऊर्जा के संरक्षण सिद्धान्त की अवहेलना करता हो। साथ ही यह भी देखा जाता है कि सभी प्रक्रियाओं की एक प्राकृतिक दिशा होती है। अर्थात् उनकी एक निश्चित दिशा होती है जिसमें वे स्वतः घटित होती हैं। प्रथम नियम इस प्रश्न का उत्तर देने में सक्षम नहीं है, स्वतः रूपान्तरण (spontaneous change) एक ही दिशा में क्यों होते हैं। क्यों नहीं दूसरी दिशाओं में भी स्वतः होते हैं? हम कुछ परिचित उदाहरणों पर विचार करते हैं।

4.3.1 स्वतः प्रक्रियाओं के उदाहरण (examples of spontaneous processes)

यदि हम एक कमरे में गर्म चाय का प्याला रखें तो हम पाते हैं कि चाय स्वतः परिवेश को उष्मा देकर ठंडी हो जाती है। यहाँ प्रथम नियम का पालन होता है, क्योंकि तंत्र (अर्थात् चाय का प्याला) द्वारा खोई गई ऊर्जा परिवेश द्वारा प्राप्त की गई ऊर्जा के समतुल्य है, जहाँ परिवेश ऊर्जा खोता तथा तंत्र ऊर्जा प्राप्त करता है। यदि ऐसे प्रक्रम स्वतः हों तो एक मनोरंजक स्थिति यह हो जाएगी कि चाय का प्याला अपने आप ही कमरे के ताप पर गर्म हो जाएगा। संक्षेप में, किसी गर्म वस्तु का कमरे में स्वतः ठंडा होना एक ही दिशा में होता है दूसरी दिशा में नहीं जबकि प्रथम नियम के द्वारा दोनों दिशाएँ सम्भव हैं।

दूसरा उदाहरण लेते हैं। यदि आप पानी भरे बीकर में स्याही की एक बूंद गिराते हैं तो क्या होगा? हम जानते हैं कि स्याही पूरे बीकर में फैल जाएगी जिससे पूरा पानी रंगीन हो जाएगा। क्या आपने कभी विपरीत प्रक्रम देखा है? जिसमें पूरी तरह फैली हुई स्याही पुनः संग्रहित होकर एक बूंद स्याही बन जाती है। आप पहले ही ग्यारहवीं कक्षा में देख चुके हैं कि जब हम दो समान ग्लास बल्बों में, जो स्टापकार्क के द्वारा जुडे हों, एक ही दाब पर दो गैसें भरते हैं, तो हम देखते हैं कि यदि स्टापकार्क को खोला जाता है तो गैसें स्वतः मिल जाती हैं (चित्र 4.4)। इसके विपरीत, हम दो गैसों के ऐसे मिश्रण को नहीं पाते है, जो कि दो शुद्ध गैसों में स्वतः अलग होकर दो अलग-अलग बल्बों को भरते हैं।



चित्र 4.4 दो ठोसों का स्वतः मिश्रण बनाना

रासायनिक उदाहरण के माध्यम से हम देखते हैं कि यदि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा सोडियम हाइड्राक्साइड के समाण्विक विलयनों के समान आयतन को मिलाएं, तो उदासीनीकरण अभिक्रियाएँ स्वतः होती हैं जिससे सोडियम क्लोराइड तथा जल बनते हैं। फिर भी यदि सोडियम क्लोराइड पानी में घुलता है, तो इसके स्वयं पर विपरीत अभिक्रिया नहीं होती है जिससे हाइड्रोक्लोरिक अम्ल और सोडियम हाइड्राक्साइड प्राप्त हो।

संक्षेप में, सभी रूपान्तरणों की अभिलाक्षणिक दिशाएँ हैं जिसमें वे स्वत: होती हैं अर्थात् वे अपने आप किसी बाह्य बल की मदद के बिना ही होती हैं। उत्क्रम प्रक्रमों (reversible process) के बारे में क्या होता है ? हम जानते हैं कि चाय के एक प्याले को उष्मा देकर गर्म कर सकते हैं; परन्तु यह एक स्वत: प्रक्रम (spontaneous process) नहीं है क्योंकि यहाँ एक बाह्य स्रोत (गैस बर्नर) का प्रयोग किया जाता है। इसी प्रकार स्याही के घोल से स्याही को प्राप्त किया जा सकता है और दो गैसों के मिश्रण को भी अलग कर सकते हैं। यदि इनको एक छिद्र युक्त प्लग से होकर विसरित (difused) होने दिया जाए। इसी प्रकार सोडियम क्लोराइड के विलयन से भी हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, तथा सोडियम हाइड्राक्साइड बना सकते है। परन्तु ऐसे प्रत्येक प्रक्रम में परिवर्तन लाना पड़ता है ऐसे परिवर्तन स्वयं नहीं होते हैं।

सभी स्वत: परिवर्तनों के और भी लक्षण हैं जिन पर ध्यान देना चाहिए। चाय का प्याला तब ठंडा होता है जब यह परिवेश के ताप पर पहुँच जाए। एक बार ताप एक समान हो जाए तो इसमें आगे परिवर्तन नहीं होता। हम कहते हैं कि चाय का प्याला और परिवेश तापीय साम्य (thermal equilibrium) में है। स्याही की बूंद उसी प्रकार फैलती जाती है। जब तक कि वह एक समान रूप से मिल न जाएँ। दो गैसों का मिलना तब तक जारी रहता है जब तक कि प्रत्येक गैस पूरे उपकरण में समान रूप से फैल नहीं जाती। इस प्रकार का वितरण एक साम्य अवस्था ही है, जो परिवर्तित नही होती। सभी स्वत: होने वाली रासायनिक अभिक्रियाएँ तभी तक होती हैं जब तक कि साम्य प्राप्त न हो जाए, एक बार साम्य अवस्था प्राप्त होने पर अभिकारकों एवं उत्पादों की सांद्रताएं परिवर्तित नहीं होती हैं।

4.3.2 एन्ट्रापी (Entropy) तथा स्वत: प्रवृतिता (Spontaneity)

स्वत: होने वाली प्रक्रिया की दिशा तथा यह तथ्य कि वह अतत: साम्य तक पहुंचती है, को हम एन्ट्रापी अवधारणा (entropy concept) के आधार पर समझ सकते हैं। यह एन्ट्रापी अवधारणा उष्मागतिकी के द्वितीय नियम के रूप में प्रतिपादित होती है। एन्ट्रापी (s से प्रदर्शित) आन्तरिक ऊर्जा तथा एन्थैल्पी के समान ही, एक अवस्था फलन (state function) होती है। जब तंत्र की अवस्था बदलती है, तो एन्ट्रापी भी बदलती है। एन्ट्रापी में परिवर्तन, ΔS को निम्न प्रकार से परिभाषित करते हैं:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T} \qquad (4.12)$$

जहाँ $q_{\text{उत्क्रमणीय}}$ का अर्थ यह है कि उष्मा को उत्क्रमणीय ढंग से दिया गया है। (जैसा कि पहले कहा गया है कि एक उत्क्रमणीय प्रक्रिया को बहुत धीमी गति से सम्पन्न कराया जाता है, जिससे तंत्र तथा परिवेश के मध्य प्रक्रिया के सभी चरण पर साम्य बना रहे।) यहां पर उत्क्रमणीय प्रक्रियाओं की अवधारणा का विस्तृत विवरण इस पुस्तक की सीमा से परे है। यदि q को जूल (J) तथा ताप को केल्विन (K) में व्यक्त किया जाए तो एन्ट्रापी परिवर्तन को Jk^{-1} से दर्शाया जाता है।

एक मानसिक चित्र बनाने के लिए यह सोचा जा सकता है कि एक एन्ट्रापी तंत्र में अनियमितता या अक्रमबद्धता के परिकरण (degree) का मापक है तंत्र में अक्रमबद्धता के अधिक होने पर एन्ट्रापी भी अधिक होती है। एक दिए गए पदार्थ के लिए रवेदार ठोस अवस्था न्यूनतम एन्ट्रापी (अधिक क्रमबद्धता) की अवस्था है, गैसीय अवस्था अधिकतम एन्ट्रापी की अवस्था है और द्रव अवस्था इन दोनों के मध्य आती है।

प्रथम नियम के समान ही, द्वितीय नियम के भी कथन के कई तरीके हैं। एक उपयोगी रूप है; *ब्रह्माण्ड की एन्ट्रापी प्रत्येक स्वत: (प्राकृतिक) परिवर्तन* (spontaneous change) के दौरान बढ़ती है। द्वितीय नियम में ब्रह्माण्ड का काफी जोरदार जिक्र होता है किन्तु व्यवहार में इसका अभिप्राय है तंत्र (अर्थात् अभिक्रिया में उपस्थित वस्तु पदार्थ) तथा इसका परिवेश (अर्थात् वायुमंडल या वाटर बाथ)।

अब हम एन्ट्रापी अवधारणा को आगे समझाते हैं। पानी से भरे बीकर में स्याही की बूंद का फैलना तथा स्टाप कार्क खोलने पर दो गैसों का मिश्रित होना एक वियुक्त तंत्र (isolated system) का उदाहरण है। इनमें तंत्र तथा परिवेश के मध्य पदार्थ अथवा ऊर्जा का विनिमय नहीं होता है इसलिए हम कह सकते हैं कि एक वियुक्त तंत्र में स्वत: प्रक्रिया के लिए, एन्ट्रापी में परिवर्तन धनात्मक होता है। फिर भी, यदि तंत्र वियुक्त नहीं है जैसे गर्म चाय का प्याला, तो हम तंत्र तथा परिवेश दोनों के एन्ट्रापी में परिवर्तन को लेते हैं। इस प्रकार एन्ट्रापी में परिवर्तन (ΔS कुल) तंत्र के एन्ट्रापी में परिवर्तन (ΔS तंत्र) तथा परिवेश के एन्ट्रापी में परिवर्तन (ΔS परिवेश) के योग के बराबर होती है। अर्थात्

$$\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{तंत्र}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} \quad (4.13)$$

स्वत: प्रक्रिया के लिए ΔS कुल धनात्मक होता है। अर्थात्

$$(\Delta S)_{\text{कुल}} = (\Delta S)_{\text{तंत्र}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} > 0 \quad (4.14)$$

हम बता चुके हैं कि जब तक साम्य में होता है तो एन्ट्रापी अधिकतम होती है। एन्ट्रापी (S) के अधिकतम होने की गणितीय शर्त यह है कि एन्ट्रापी में परिवर्तन (ΔS) शून्य हो अर्थात्,

$$\Delta S = 0 \text{ (साम्य पर) ....} \quad (4.15)$$

हम एन्ट्रापी की कसौटी को, जल → बर्फ के रूपान्तरण पर लागू करते हैं। तीन विभिन्न तापों पर एन्ट्रापी के मान सारणी 4.3 में दिए गए है। हम पाते हैं कि 272 K पर जमने की प्रक्रिया स्वत: होती है क्योंकि ΔS कुल धनात्मक होता है। 274 K पर ΔS कुल ऋणात्मक होता है और जमने की प्रक्रिया स्वत: नहीं होती, लेकिन इसके विपरीत पिघलने की प्रक्रिया स्वत: होती है। 273 K पर ΔS कुल शून्य होता है, जिसका अर्थ यह हुआ कि न तो जमने और न ही पिघलने की प्रक्रिया स्वत: होती है। इस ताप पर पानी तथा बर्फ साम्य में होते हैं और कोई भी परिणामी परिवर्तन प्रेक्षित नहीं होता है। इस प्रकार हम इस बात को सत्यापित कर चुके हैं कि ΔS कुल ही किसी परिवर्तन स्वत: होने की एक कसौटी है।

सारणी 4.3

1 ahu पर रूपान्तरण H_2O (l) ⟶ H_2O (s) के लिए एन्ट्रापी में परिवर्तन

C	ताप (K)	ΔS तंत्र J (K mol)	परिवेश J/ (K mol)	कुल J/ (K mol)
– 1	272	– 21.85	+ 21.93	+ 0.08
0	273	– 21 99	+ 21.99	0
+ 1	274	– 22.13	+ 22.05	– 0.08

4.3.3 प्रावस्था रूपान्तरण (Phase Transformation) में एन्ट्रापी परिवर्तन

हम जानते हैं कि जब कोई ठोस पिघलता है तो हिमांक अथवा गलनांक पर ठोस और द्रव के बीच साम्य होता है। सामान्य हिमांक पर इस प्रक्रिया में गुप्त उष्मा (latent heat) अर्थात् संगलन की ऊष्मा (Heat of fusion) निहित होती है, जो स्थिर दाब पर ($q_{उत्क्रमणीय}$) के संगत होती है, $\Delta S_{संगलन}$ को निम्न प्रकरर से व्यक्त कर सकते हैं

$$\Delta S_{संगलन} = \frac{\Delta H_{संगलन}}{T} \tag{4.16}$$

इसी प्रकार, यदि वाष्पीकरण (vapourisation) तथा उर्ध्वपातन (sublimation) की गुप्त उष्मा को क्रमशः $\Delta H_{वाष्पीकरण}$ तथा $\Delta H_{उर्ध्वपातन}$ से प्रदर्शित करें, तो

$$\Delta S_{वाष्पीकरण} = \frac{\Delta H_{वाष्पीकरण}}{T} \tag{4.17}$$

तथा

$$\Delta S_{उर्ध्वपातन} = \frac{\Delta H_{उर्ध्वपातन}}{T} \tag{4.18}$$

उदाहरण 4.4

373 K पर द्रव जल के भाप में परिवर्तित होने पर एन्थैल्पी में परिवर्तन $\Delta H_{(वाष्पीकरण)}$ का मान 40.8 kJ mol^{-1} हो तो उस प्रक्रिया के लिए एन्ट्रापी परिवर्तन की गणना करे।

हल

प्रावस्था परिवर्तन में एन्ट्रापी परिवर्तन के लिए समीकरण

$$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O(g)$$

$$\Delta S_{वाष्पीकरण} = \frac{\Delta H_{वाष्पीकरण}}{T}$$

यहाँ, $\Delta H_{वाष्पीकरण}$ शून्य से अधिक है क्योंकि तंत्र में अनियमितता बढ़ती है।

4.3.4 गिब्स मुक्त ऊर्जा (gibbs free energy) और स्वतःता (spontaneity)

ऐसे तंत्र जो कि परिवेश से वियुक्त नहीं हैं उनके लिए एन्ट्रापी में कुल परिवर्तन $\Delta S_{कुल}$ निम्न होता है,

$$\Delta S_{कुल} = \Delta S_{तंत्र} + \Delta S_{परिवेश}$$

यह समीकरण प्रक्रिया के स्वतः होने का निश्चय करता है। यदि कोई अभिक्रिया स्थिर ताप एवं दाब पर सम्पन्न कराई जाए, तो परिवेश को दी गई उष्मा निम्न होगी।

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = -\frac{q_p}{T} = \frac{-\Delta H}{T} \tag{4.19}$$

समीकरण 4.19 को $\Delta S_{\text{कुल}}$ के पूर्व दिए गए समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

(क्योंकि दाहिने तरफ की सभी राशियां तंत्र के गुण हैं, इसलिए इस समीकरण में अनुलग्न 'तंत्र' का स्पष्ट निर्देशन नहीं किया गया है।)

दोनों तरफ T से गुणा करने पर

$$T\Delta S_{\text{कुल}} = T\Delta S - \Delta H$$

$$\text{या} \quad -T\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta H - T\Delta S \tag{4.20}$$

गिब्स मुक्त ऊर्जा G (जे विलार्ड गिब्स के नाम पर) को निम्न समीकरण से परिभाषित करते हैं

$$G = H - TS$$

$$\text{अथवा } \Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

क्योंकि H, T तथा S अवस्था फलन है, इसलिए G को भी अवस्था का फलन होना चाहिए।

स्थिर दाब तथा ताप पर किए गए परिवर्तन के लिए,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{4.21}$$

यदि हम समीकरण 4.20 और 4.21 की तुलना करें, तो हम पाते हैं कि

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{कुल}} \tag{4.22}$$

हम यह देख चुके हैं कि यदि ΔS धनात्मक है, तो रासायिनक परिवर्तन स्वतः होगा। समीकरण 4.22 यह प्रदर्शित करता है कि ΔG के मान के आधार पर भी हम किसी परिवर्तन के स्वतः होने की प्रागुक्ति कर सकते हैं। गिब्स मुक्त ऊर्जा के प्रयोग का लाभ यह है कि यह केवल तंत्र को ही निर्देशित करता है जबकि एन्ट्रापी की कसौटी को लागू करने में हमें तंत्र एवं परिवेश दोनों को शामिल करना पडता है।

समीकरण 4.22 के तीन बातें विशेष रूप से स्पष्ट हैं;

i. यदि ΔG ऋणात्मक हो तो परिवर्तन स्वतः होता है चूंकि स्वतः परिवर्तन के लिए ΔS शून्य से अधिक

होता है इसलिए $-T\Delta S$ को शून्य से कम होना चाहिए। इस तरह मुक्त ऊर्जा के रूप में स्वतः परिवर्तन के लिए $\Delta G<0$ (स्थिर ताप तथा दाब पर)

ii. यदि ΔG शून्य है तो तंत्र साम्य में होता है; हम देख चुके हैं कि साम्य में तंत्र के लिए $\Delta S_{कुल} = 0$। इसलिए

$$\Delta G = O$$

iii. यदि ΔG धनात्मक है तो परिवर्तन स्वतः नहीं होता है; परन्तु इस अभिक्रिया की विपरीत अभिक्रिया स्वतः होगी।

यदि संक्षेप में कहें तो रासायिनक अभिक्रिया का स्वतः होना दो कारकों से निश्चित होता है, (i) ऊर्जा, और (ii) एन्ट्रापी। समीकरण, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ दोनों कारकों को ध्यान में रखता है।

स्वतः परिवर्तन के लिए ΔG के ऋणात्मक मान के लिए अधिक अनुकूल परिस्थिति ΔH का ऋणात्मक होना (ऊर्जा का घटना) तथा साथ में ΔS का धनात्मक होना (अव्यवस्थता का बढ़ना) है। फिर भी, यदि ΔH का ऋणात्मक मान अधिक है तो यह यहां तक कि एन्ट्रापी परिवर्तन के प्रतिकूल परिस्थिति (जब एण्ट्रापी ऋणात्मक है) को भी पार कर जाता है और अभिक्रिया स्वतः हो सकती है (अभिक्रिया 2)। इसी प्रकार $T\Delta S$ का अधिक धनात्मक मान प्रतिकूल एन्थैल्पी परिवर्तन को भी पार कर सकता है (अभिक्रिया 3)। अधिकांश रासायनिक परिवर्तनों के लिए, 298 K तथा 1 atm पर ΔH का मान $T\Delta S$ के मान से अधिक होता है। ऐसी स्थितियों में उष्माक्षेपी अभिक्रियाएं स्वतः होती हैं, चाहे एन्ट्रापी कैसे भी बदले परन्तु, अधिक ताप पर $T\Delta S$ का मान बढ़ता है, और ΔG पर एन्ट्रापी पद का प्रभाव बढ़ता है। अभिक्रिया 4 में (सारणी 4.4) ΔH तथा ΔS दोनों के मान 298 K पर धनात्मक हैं; ΔH, $T\Delta S$ से अधिक है जिससे ΔG का मान धनात्मक हो जाता है। परन्तु 598 K पर $T\Delta S$ का मान + 75.95 kJ होगा (यदि हम मान लें कि ΔS का मान वही रहता है जो 298 K तथा 598 K पर है) परिणामस्वरूप 598 K पर $T\Delta S$ का मान ΔH के मान से अधिक होगा और ΔG का मान ऋणात्मक होगा।

सारणी 4.4

298 K तथा 1 atm पर कुछ अभिक्रियाओं के लिए ΔH, ΔS तथा ΔG के मान

अभिक्रियाएँ	ΔH ($kJ\,mol^{-1}$)	ΔS ($kJ\,mol^{-1}$)	$\Delta H - T\Delta S = \Delta G$ ($kJ\,mol^{-1}$)
1. $H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$	− 72.47	+ 114.0	− 72.47 − (+ 34.02) = − 106.49
2. $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$	− 571.70	− 326.0	− 571.70 − (− 97.28) = − 474.42
3. $Br_2(l) + Cl_2(g) \longrightarrow 2ClBr(g)$	+ 29.37	+ 104.0	+ 29.37 − (31.17) = − 1.80
4. $2Ag_2O(s) \longrightarrow 4Ag(s) + O_2(g)$	+ 61.17	+ 132.0	+ 61.17 − (+ 39.50) = + 21.67

4.3.5 मानक मुक्त ऊर्जा (Standard Free Energy) परिवर्तन (ΔG°) और साम्य नियतांक (Equilibrium Constant)

मानक मुक्त ऊर्जा को हम इस तरह परिभाषित करते हैं: 298 K पर किसी प्रक्रिया के लिए मुक्त ऊर्जा में वह परिवर्तन है जिसमें मानक अवस्था में उपस्थित अभिकारक मानक अवस्था के उत्पादों में बदल जाते हैं। इसको संकेत ΔG° से प्रदर्शित करते है। हम देख चुके हैं कि संभवन की मानक एन्थैल्पी (ΔH_f°) को सारणी से ले सकते हैं मानक अवस्था में अभिक्रिया की उष्मा, ΔH° की गणना कर सकते है। इसी तरह

सारणी 4.5

ΔbH तथा ΔS के चिन्ह का अभिक्रिया के स्वत: होने पर प्रभाव

Δ H	Δ S	Δ G (= ΔH − TΔS)	टिप्पणी
−	+	−	सभी तापों पर अभिक्रिया स्वत: होगी
+	−	+	सभी तामों पर अभिक्रिया स्वत: नहीं होगी
+	−	− (न्यून ताप T पर)	कम ताप पर अभिक्रिया स्वत: होगी
		+ (उच्च T पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया स्वत: नहीं होगी
+	+	+ (कम T पर)	कम ताप पर अभिक्रिया स्वत: नहीं होगी
		− (उच्च T पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया स्वत: होगी

किसी अभिक्रिया के लिए ΔG° के मान को मानक संभवन मुक्त उर्जा (ΔG_f°)से निकाल सकते हैं। किसी यौगिक की मानक संभवन मुक्त उर्जा(ΔH_f°)को उस मुक्त उर्जा परिवर्तन से परिभाषित करते हैं जो 1 मोल यौगिक के उसके मानक अवस्था के घटकों से निर्माण के फलस्वरूप होता है। किसी तत्व की मानक अवस्था में मानक संभवन एन्थैल्पी के समान ही मानक अवस्था के तत्व की मानक संभवन उर्जा शून्य होती है।

$$\Delta G^\circ =)\Sigma\Delta G^\circ \text{ (उत्पाद)} - \Sigma\Delta G^\circ \text{ (अभिकारक)} \qquad 4.23$$

= (उत्पादों के मानक मुक्त ऊर्जा का योग) (अभिकारकों के मानक मुक्त ऊर्जा का योग)

कुछ मानक संभवन मुक्त ऊर्जाओं के मान सारणी 4.6 में दिए गए हैं।

हम निम्न अभिक्रिया पर विचार करते हैं।

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \longrightarrow 2\,HI\,(g)$$

मानक मुक्त उर्जा परिवर्तन की गणना निम्न प्रकार से कर सकते हैं।

$$\Delta G^\circ = 2 \times \Delta G_f^\circ(HI) - \Delta G_f^\circ(H_2) + \Delta G_f^\circ(I_2)$$

सारणी 4.6

298 K पर सम्भवन की मानक मुक्त ऊर्जा, G_f°

पदार्थ	ΔG°_f (298 K) (kJ mol^{-1})	पदार्थ	ΔG°_f (298 K) (kJ mol^{-1})
Al_2O_3 (g)	− 1576.41	N_2 (g)	0.0
Br_2 (g)	3.1	N (g)	455.6
Br (g)	82.4	N(g)	−16.6
Br^-(aq)	−102.8	NO(g)	86.7
C ग्रेफाइट	0.0	NO_2 (g)	51.84
C हीरा	2.8	Na Cl (s)	− 384.05
CH_4 (g)	− 50.8	O (g)	230.1
C_2H_6 (g)	− 32.9	O_3 (g)	163.4
C_2H_2 (g)	209.2	P (सफेद)	0.0
C_6H_6 (l)	124.5	P (लाल)	−12.0
CO (g)	− 137.3	S विषमलम्बाक्ष	0.0
CO_2 (g)	− 394.4	SO_2 (g)	− 300.4
Cl (g)	105.4	H_2SO_4 (l)	− 690.0
Fe_2O_3 (s)	748.0	SO_4^{2-} (aq)	− 742.2
H (g)	203.3	H_2S (g)	− 33.0
H_2O (l)	− 237.2	ZnO (s)	− 318.19
H_2O (g)	− 228.6		

मानक मुक्त उर्जा में परिवर्तन, ΔG° साम्य नियतांक K से निम्न समीकरण के द्वारा संबधित है

$$\Delta G^\circ = -\ 2.303\ RT \log K \tag{4.24}$$

यदि K ज्ञात है तो इस समीकरण से ΔG° के मान को निश्चित किया जा सकता है (या इसके विपरीत ΔG° ज्ञात होने पर K के मान को निश्चित किया जा सकता है।)

उदाहरणार्थ, निम्न समीकरण पर विचार करते हैं।

$$CH_3\ COOH\ (l) + C_2H_5OH(l) \longrightarrow CH_3COO\ C_2\ H_5\ (l) + H_2O\ (l)$$

K साम्य नियतांक का मान 4 रखने पर,

$$\Delta G^\circ = -\ 2.303\ RT \log 4$$

$$= -\ 2.303 \times 8.31\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 298\ K$$

$$= -\ 3473\ J\ mol^{-1} = -\ 3.473\ kJ\ mol^{-1}$$

4.3.6 गिब्स मुक्त ऊर्जा तथा कार्य

हम अभी यह देख चुके हैं कि ΔG किसी रासायनिक अभिक्रिया की स्वत: प्रवृति (spontaneous tendency) का माप है। यह गुण रसायनज्ञों के लिए बहुत उपयोगी है। मुक्त ऊर्जा का दूसरा गुण भी है, जो इसके उपयोगी कार्य (useful work) से सम्बंध पर आधारित है। यह प्रदर्शित किया जा सकता है कि किसी प्रक्रम के लिए मुक्त ऊर्जा उससे (प्रक्रम से) प्राप्त हो सकने वाले अधिकतम सम्भावित कार्य के तुल्य होती है। इस प्रकार सिद्धान्त: अर्थात् $\Delta G = -W_{max}$ कोई भी स्वत: होने वाली प्रक्रिया किसी कार्य के करने में उपयोगी हो सकती है। जितना ही ज्यादा मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन होगा उतना ही अधिक कार्य प्राप्त किया जा सकता है। आइए हम शरीर में ग्लूकोज के उपापचय (metabolism) पर विचार करें। जब 1 मोल ग्लूकोज आक्सीकृत होता है,

$$\Delta H^\circ = -\ 2808\ kJ \text{ और } \Delta G^\circ = -\ 2870\ kJ$$

इस प्रकार किसी व्यक्ति द्वारा 1 मोल ग्लूकोज के उपापचय से अधिकतम प्राप्त हो सकने वाला कार्य 2870 kJ होगा। मान लें कि वह व्यक्ति 100 मीटर की उंचाई तक चढ़ता है तो इसके लिए $60\ kg \times 9.8\ ms^{-2} \times 100\ m = 6000\ J = 60\ kJ$ कार्य करना आवश्यक होगा। (हम जानते हैं कि $w = mgh$) इस कार्य को करने के लिए कम से कम $(60\ kJ/2870\ kJ)\ (180.2\ g) = 3.8\ g$ ग्लूकोज के उपापचय की आवश्यकता होगी। व्यवहार में शरीर में उर्जा का कार्य में परिवर्तन 100% दक्षता से नहीं होता है, इसलिए उसको ग्लूकोज के इससे अधिक मात्रा की आवश्यकता होगी।

गैल्वेनिक सेल में (जिसका अध्ययन आप एकक 5 में करेंगे।) मुक्त उर्जा परिवर्तन, ΔG सेल में किए गए वैद्युत कार्य से सम्बंधित होता है। यदि E सेल का e.m.f. हो और n mol इलेक्ट्रान भाग लेते हों तो वैद्युत कार्य जहाँ nFE के बराबर होगा (जहां F फैराडे संख्या है)। इस प्रकार

$$\Delta G = -\ n\ F\ E_{\text{सेल}} \qquad (4.26)$$

यदि अभिकारक तथा उत्पाद मानक अवस्थाओं में हों, तो

$$\Delta G^\circ = -\,n\,F\,E^\circ_{\text{सेल}} \qquad (4.27)$$

यहाँ E° मानक सेल विभव है।

4.4 परम एन्ट्रापी (Absolute Entropy) तथा उष्मागतिकी का तृतीय नियम

ताप बढ़ने के साथ किसी शुद्ध पदार्थ की एन्ट्रापी बढ़ती है। इसके विपरीत, पदार्थों की एन्ट्रापी ताप के घटने के साथ घटती है। परम शून्य (absolute zero) पर एक पूर्णरूपेण रवेदार पदार्थ की एन्ट्रापी को शून्य लिया जा सकता है। इस नियम को सर्व प्रथम नर्स्ट द्वारा 1906 में प्रतिपादित किया गया तथा इसको *उष्मागतिकी का तृतीय नियम* (third law of thermodynamics) कहा जाता है क्योंकि एन्ट्रापी अव्यवस्था से सम्बंधित होती है। अतः तीसरे नियम का आणविक स्तर पर विवेचन आसान है। शून्य एन्ट्रापी का अर्थ सब से कम अव्यवस्था से है अर्थात पूर्ण व्यवस्था जिसका दूसरी तरफ यह अर्थ होता है कि 0K पर प्रत्येक रवेदार ठोस को पूर्ण व्यवस्थित अवस्था में होना चाहिए और तब एन्ट्रापी को भी शून्य होना चाहिए।

तीसरे नियम के प्रयोग से, किसी भी शुद्ध पदार्थ के परम एन्ट्रापी के मान (जो कि एन्थैल्पी के परम मान के लिए सम्भव नहीं है) की कमरे के ताप पर गणना की जा सकती है। ऐसा करने के लिए उष्मा धारिता (heat capacity) में परिवर्तन को मापना पड़ता है। किसी पदार्थ की मानक परम एन्ट्रापी, S°, उस पदार्थ की मानक अवस्था में, 298 K तथा 1 atm पर, एन्ट्रापी होती है। सारणी 4.7 में मानक एण्ट्रापी दी गई हैं।

उदाहरण 4.6

सारणी 4.7 में दी गई परम एन्ट्रापी का प्रयोग करें तथा निम्न अभिक्रियाओं के लिए 298 K पर एन्ट्रापी में परिवर्तन की गणना करें।

(अ) $C_2H_6\,(g) \longrightarrow H_2\,(g) + C_2H_4\,(g)$

(ब) $2\,CO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,CO_2\,(g)$

(स) $H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,HCl\,(g)$

हल

(अ) $\Delta S^\circ = \Sigma S^\circ$ (उत्पाद) $- \Sigma S^\circ$ (अभिकारक)

$= (S^\circ_{H_2} + S^\circ_{C_2H_4} - S^\circ_{C_2H_6}$

$= (131.0 + 219.5) - (229.5)$

$= 121.0\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

(ब) $2\,CO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,CO_2\,(g)$

$\Delta S^\circ = \Sigma S^\circ$ (उत्पाद) $- \Sigma S^\circ$ (अभिकारक)

$$= 2\ S^{\circ}_{CO_2} - (2\ S^{\circ}_{CO} + S^{\circ}_{O_2})$$

$$= 2\ (213.6) - \{2\ (197.6) + (205.03)\}$$

$$= 427.2 - 600.23 = -173.03\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

सारणी 4.7

298 K तथा 1 वायुमंडलीय दाब पर परम एन्ट्रापी

पदार्थ S° ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) पदार्थ S° ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)

पदार्थ	S° ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)	पदार्थ	S° ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
H_2 (g)	130.6	HBr(g)	198.5
F_2 (g)	203.3	HI (g)	206.3
Cl_2 (g)	223.0	NH_3 (g)	192.5
Br_2 (l)	152.3	CH_4 (g)	186.2
I_2 (s)	116.7	C_2H_4 (g)	219.5
O_2 (g)	205.03	C_6H_6 (g)	173.3
S विषमलम्बाक्ष	31.9	SO_2 (g)	248.5
N_2 (g)	191.5	CO_2 (g)	213.6
C (ग्रेफाइट)	5.69	NO_2 (g)	240.5
C (हीरा)	2.4	NaCl (s)	72.38
Al (s)	28.3	$CaCO_3$ (s)	92.9
H_2O (g)	188.7	Al_2O_3 (s)	51.0
H_2O (l)	69.96	CO (g)	197.6
HCl (g)	186.7	HgO (s)	72.0

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,HCl\,(g)$$

$\Delta S^\circ = \Sigma S^\circ$ (उत्पाद) $- \Sigma S^\circ$ (अभिकारक)

$= 2\,S^\circ_{HCl} - (S^\circ_{H_2} + S^\circ_{Cl_2})$

$= 2 \times 186.7 - (130.6 + 223.0)$

$= 373.4 - 353.6$

$= 19.8\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

अभ्यास

पदों की व्याख्या कीजिए : 1. तंत्र 2. अवस्था परिवर्ती 3. समतापी एवं रूद्धोष्म तंत्र 4. आन्तरिक ऊर्जा 5. एन्थैल्पी
त्त ऊर्जा

में से कौन तंत्र की कुल ऊर्जा को बढ़ाएगा और कौन घटाएगा। इस कथन को व्यक्त कीजिए।
परिवेश को स्थानांतरित की गई उष्मा
तंत्र के द्वारा किया गया कार्य
तंत्र पर किया गया कार्य

संरक्षण के नियम से आप क्या अर्थ समझते हैं। उष्मा आंतरिक ऊर्जा तथा कार्य के मध्य गणितीय सम्बंध स्थापित
ए।

न उष्मा तथा अभिक्रिया की उष्मा में क्या आधारभूत अंतर है। उपयुक्त उदाहरण से उसको समझाइए।

न की एन्थैल्पी (सारणी 4.1) का प्रयोग निम्न समीकरण से ΔH° की गणना करने के लिए कीजिए

$$[_2 S\,(g) + 3\,O_2\,(g) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l) + 2\,SO_2\,(g)$$

अभिक्रिया के लिए ΔH की गणना कीजिए

$$-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - Cl\,(g) \longrightarrow C\,(g) + 2\,H\,(g) + 2\,Cl\,(g)$$

K पर $N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \longrightarrow 2\,NH_3\,(g)$ के लिए एन्थैल्पी में परिवर्तन -92.38 kJ है।
K पर ΔE का मान क्या है ?

गलन और वाष्पीकरण प्रक्रियाओं का प्रयोग करते हुए एन्ट्रापी तथा अव्यवस्था को सहसम्बंधित कीजिए।

273 K तथा 1 atm दाब पर 1 mol बर्फ को जल में परिवर्तित करने में एन्ट्रापी में परिवर्तन का मान क्या है।

) K पर द्रव जल के वाष्प में परिवर्तन का एन्थैल्पी अन्तर 40.8 kJ है। इस प्रक्रिया के लिए
° की गणना कीजिए।

4.10 आपको सामान्य क्वथनांक तथा वाष्पीकरण की मानक एन्थैल्पी दी गई है। नीचे दिए गए द्रवों के वाष्पीकरण की एन्थैल्पी की गणना कीजिए :

			क्वथनांक (oC)	ΔH° वाष्पीकरण ($kJ\ mol^{-1}$)
(अ)	एथेनाल	(C_2H_5 OH)	78.4	22.4
(ब)	टाल्यूईन	($CH_3C_6H_5$)	110.6	35.2

4.11 0°C पर बर्फ तथा जल साम्य में हैं और इस प्रक्रिया $H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (l)$ के लिए $\Delta H = 6.00$ K J mol^{-1} हो, तो बर्फ के द्रव जल में परिवर्तन के लिए ΔS की गणना कीजिए।

4.12 $Ag_2O\ (s) \longrightarrow 2\ Ag\ (s) + ½\ O_2\ (g)$; $\Delta H = 30.5\ kJ\ mol^{-1}$ के लिए $\Delta H = 30.56\ kJ\ mol^{-1}$ और $\Delta S = 0.066\ kJ\ mol^{-1}$ है। उस ताप की गणना कीजिए जिस पर ΔG° शून्य हो। अभिक्रिया के दिशा की भी प्रागुक्ति कीजिए (i) उस ताप पर (ii) उस ताप से कम ताप पर।

4.13 ΔH तथा ΔS के नीचे दिए गए मानों से यह निश्चित कीजिए कि 298 K पर यह अभिक्रिया स्वतः है या नहीं।

अभिक्रिया (अ); $\Delta H = -10.5 \times 10^3\ J\ mol^{-1}$; $\Delta S = +31\ J\ K^{-1}\ mol$

अभिक्रिया (ब); $\Delta H = -11.7 \times 10^3\ J\ mol^{-1}$, $\Delta S = -105\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

4.14 400 K पर निम्न अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक K का क्या मान है ?

$$2\ NOCl\ (g) \rightleftharpoons 2\ NO\ (g) + Cl_2\ (g)$$

400 K पर $\Delta H^\circ = 77.2\ kJ\ mol^{-1}$ तथा $\Delta S^\circ = 122\ J.K^{-1}$

4.15 $2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow 2\ NO_2\ (g)$ के लिए 700 K पर, ΔG की गणना कीजिए जबकि एन्थैल्पी तथा एन्ट्रापी में परिवर्तन क्रमशः 113.0 kJ mol^{-1} तथा $-145\ JK^{-1}\ mol^{-1}$ हो।

4.16 निम्न साम्य के लिए,

$$PCl_3\ (g) \rightleftharpoons PCl_5\ (g) + Cl_2\ (g)$$

298 K पर $K = 1.8 \times 10^{-7}$ है। अभिक्रिया के लिए ΔG° क्या है ?

4.17 ऊष्मागतिकी का तृतीय नियम क्या है ? यह एन्ट्रापी के परम मान की गणना के लिए कैसे उपयोगी है।

एकक–5

वैद्युत् रसायन
(ELECTROCHEMISTRY)

रासायनिक बन्धुता तथा विद्युत् एक ही हैं तथा समान हैं।

—माइकेल फैराडे

उद्देश्य

इस एकक में, हम

- वैद्युत चालन (electric conduction) का उदभव तथा चालकता को प्रभावित करने वाले कारकों को समझने का प्रयत्न करेंगे;
- इलेक्ट्रोड विभव (electrode potential) तथा सेल विभव (cell potential) के बारे में सीखेंगे;
- मानक इलेक्ट्रोड विभव को परिभाषित करेंगे;
- सेल के विद्युत वाहक बल (electromotive force) का इसके अभिक्रियाओं की गिब्स मुक्त उर्जा से संबंध स्थापित करेंगे;
- कुछ सामान्य व्यवसायिक सेलो की अभिक्रियाएँ लिखेंगे;
- संक्षारण (corrosion) के वैद्युत रसायन आधार का वर्णन करेंगे तथा इससे बचाव के साधनों पर विचार करेंगे।

हम ग्यारहवीं कक्षा में यह पढ़ चुके हैं कि अपोपचय अभिक्रियाएँ वोल्टिक सेल अथवा वैद्युतरसायन सेल (electrochemical cell) में विद्युत के उत्पादन के लिए जिम्मेदार हैं। एक वैद्युत रसायन सेल में, बाहृय परिपथ (external circuit) में इलेक्ट्रॉनों के बहने के कारण तथा आन्तरिक परिपथ (internal circuit) में आयनों के विलयन में बहने के कारण धारा (current) बहती है। विलयन में आयनों की गति से वैद्युत चालकता (electric conductivity) उत्पन्न होती है। यह चालकता विद्युत अपघट्य (electrolyte) तथा विलायक के प्रकृति पर निर्भर करती है।

वैद्युत रसायन अभिक्रियाएँ स्थूल रूप से दो रूपों में बांटी जा सकती हैं—पहली वह जिसमें रासायनिक परिवर्तनों के फलस्वरूप धारा उत्पन्न होती है। उदाहरणार्थ, सेलों अथवा बैटरियों में और दूसरा जिसमें विद्युत धारा के प्रवाह के कारण रासायनिक परिवर्तन होते हैं। प्रथम प्रकार की अभिक्रियाएँ स्वतः होती हैं और निकाय कार्य कर सकता है (उदाहरणार्थ, यह मोटर चला सकता है)। दूसरी में बल की आवश्यकता होती है तथा कार्य निकाय पर किया जाता है।

5.1 विद्युत अपघटनी चालकता (electrolytic conductance)

हम जानते हैं कि धातु चालकता में विद्युत का प्रवाह इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह के कारण होता है। धातु परमाणुओं के बाहृय कोशों में इलेक्ट्रॉन की गति के कारण ऐसा होता है। विद्युत अपघटनी विलयन से होकर धारा के प्रवाह से विद्युत अपघटनी चालन होता है क्योंकि विद्युत अपघटनी चालन में, आवेश आयनों के द्वारा पहुँचाए जाते हैं। इसलिए इस प्रकार का चालन तब तक नहीं होगा जब तक कि वैद्युतअपघट्य के आयन गति के लिए स्वतंत्र नहीं होते हैं इस प्रकार, हम गलित विद्युत अपघट्यों (molten electrolytes) तथा विद्युत अपघट्यों (electrolyte) के जलीय विलयन में भी आयनों की गति के बारे में अनुमान लगा सकते हैं। विद्युत अपघट्यों को दो संवर्गों में बाँट सकते हैं, दुर्बल विद्युत अपघट्य तथा प्रबल विद्युत अपघट्य। NaCl, HCl तथा NaOH जैसे प्रबल विद्युत अपघट्य, आयनों में पूर्णरूपेण वियोजित हो जाते हैं। दुर्बल विद्युत अपघट्य (जैसे H_2CO_3, H_3BO_3, HCN, CH_3COOH, $CHCl_2COOH$, $HgCl_2$ तथा $ZnCl_2$ की वियोजन मात्रा कम होती है। दुर्बल विद्युत अपघट्य के व्यवहार का वर्णन आरहीनियस के विद्युत अपघटनी वियोजन के सिद्घान्त के द्वारा करते हैं। विद्युत अपघट्यों के विलयनों की वैद्युत चालकता को प्रभावित करने वाले निम्न कारक हैं :

(i) अन्तरआयनिक आकर्षण (interionic attraction) (यह विलेय-विलेय अन्योन्यक्रिया (solute-solute interactions) पर निर्भर करती है।)

(ii) आयनों का विलायकीयन (यह विलेय-विलायक की अन्योन्यक्रिया (solute-solvent interaction) पर निर्भर करती है।)

(iii) विलायक की श्यानता (viscosity) यह विलायक-विलायक की अन्योन्यक्रिया (solvent-solvent interaction) पर निर्भर करती है।

ताप बढ़ने के साथ विलेय आयनों की औसत गतिज उर्जा (averge kinetic energy) भी बढ़ने लगती है वैद्युत चालकों का प्रतिरोध (resistance) ताप बढ़ाने पर साधारणतया घटता है। आगे, कई कारकों का प्रभाव जैसा कि ऊपर दिया गया है, ताप बढ़ाने पर घटता है।

5.2 चालकता (conductivity) (तुल्यांक तथा मोलर चालकताएँ)

जब एक वैद्युत अपघट्य के विलयन में डुबोए गए इलेक्ट्रोडों के बीच वोल्टता लगाई जाती है तो अपघट्यों के आयन गति करते हैं तथा इस प्रकार विद्युत धारा विद्युत अपघट्य विलयन से होकर प्रवाहित होती है। विद्युत

अपघट्य विलयन तथा धातुचालक विद्युत धारा के प्रवाह में प्रतिरोध उत्पन्न करते हैं। दोनों ही ओम के नियम का पालन करते हैं, इस नियम के अनुसार, ही प्रतिरोध R वाले विलयन से होकर प्रवाहित होने वाली धारा I में एवं विभवान्तर, V में निम्न संबंध होता है।

$$V = I R \tag{5.1}$$

प्रतिरोध का प्रतिलोम विद्युत चालकता कहलाता है। विद्युत चालकता की इकाई "साइमेन" S (अर्थात् $1 S = 1 \Omega^{-1}$) है। यदि विलयन को दो A क्षेत्रफल वाले समानान्तर इलेक्ट्रोडों के बीच रखा जाए तो प्रतिरोध को निम्न सूत्र के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है :

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{(जहाँ } l \text{ इलेक्ट्रोडों के मध्य दूरी है)}$$

$$\rho = \frac{AR}{l} \tag{5.2}$$

ρ को प्रतिरोधकता (resistivity) से जाना जाता है। यदि l, cm में, तथा A, cm^2 में व्यक्त किया जाए तो ρ की इकाई ohm cm होगी। प्रतिरोधकता के प्रतिलोम को चालकता (conductivity) कहते हैं इसको κ (कप्पा) से प्रदर्शित करते हैं, तथा इसकी इकाई * $ohm^{-1}\ cm^{-1}$ या $S\ cm^{-1}$ होती है। यहाँ l/A सेल के लिए एक स्थिर राशि (constant quantity) है, इसको सेल नियतांक (cell constant) कहते हैं।

इस प्रकार,

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} = \frac{1}{R}\left(\frac{l}{A}\right) \tag{5.3}$$

सारणी 5.1 में कुछ पदार्थों की चालकता दी गई है। चालकता को मापने की विधि का वर्णन इस खण्ड के अन्त में किया गया है।

वैद्युत अपघट्यों की तुल्यांक चालकता (equivalent conductivity of electrolytes) : विद्युत अपघट्यों के चालकताओं के मात्रात्मक तुलना के लिए, एक राशि, तुल्यांक चालकता का प्रयोग करना सुविधाजनक होता है, यह चालकता κ से निम्न सम्बन्ध के द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

$$\Lambda_{\text{तुल्यांक}} = \frac{\kappa}{C_{\text{तुल्यांक}}} \tag{5.4}$$

जहाँ विलयन की κ विद्युत अपघटनी चालकता तथा $C_{\text{तुल्यांक}}$ विलयन की प्रतिलिटर तुल्यांक में सांद्रता है। तुल्यांक चालकता का प्रयोग करना लाभदायक हैं क्योंकि $\Lambda_{\text{तुल्यांक}}$ में सांद्रता के साथ परिवर्तन पदार्थ के एक तुल्यांक वाले विलयन में उपस्थित आयनों की संख्या तथा गति से सीधे नियन्त्रित होती है।

*यदि A, m^2 में, l, m में तथा R को ओम (Ω) में प्रदर्शित किया जाए, तो चालकता की इकाई $ohm^{-1}\ m^{-1}$ या $\Omega^{-1}\ m^{-1}$ होगी।

सारणी 5.1

कमरे के ताप पर कुछ पदार्थों की चालकताएँ

पदार्थ	κ (ohm^{-1} cm^{-1})	पदार्थ	κ (ohm^{-1} cm^{-1})
0.1 M HCl	3.5×10^{-2}	चांदी धातु	5.0×10^{5}
0.1 M NaCl	9.2×10^{-3}	आयरन धातु	1.0×10^{5}
0.01 M NaCl	1.2×10^{-3}	ग्रेफाइट	1.2×10^{3}
0.1 M CH_3COOH	4.7×10^{-4}	ग्लास	1.0×10^{-14}
0.01 M CH_3COOH	1.6×10^{-4}	टेफलान	1.0×10^{-16}
जल (बहुत शुद्ध)	6.0×10^{-5}		

वैद्युत अपघट्यों की मोलर चालकता (molar conductivity of electrolytes) : विलयन की मोलर चालकता उसमें उपस्थित अपघट्य की सांद्रता पर निर्भर करती है। इसलिए, हम विद्युत अपघट्यों की चालकता को इसकी मोलर चालकता $\wedge_m$ के पदों में व्यक्त करते हैं, हम लिखते हैं

$$\wedge_m = \frac{\kappa}{c} \qquad (5.5)$$

यहाँ κ विलयन की विद्युत अपघटनी चालकता तथा c विलयन की mol L^{-1} अथवा mol dm^{-3} में व्यक्त सांद्रता है। मोलर चालकता की इकाई ohm^{-1} cm^2 mol^{-1} या S cm^2 mol^{-1} है।

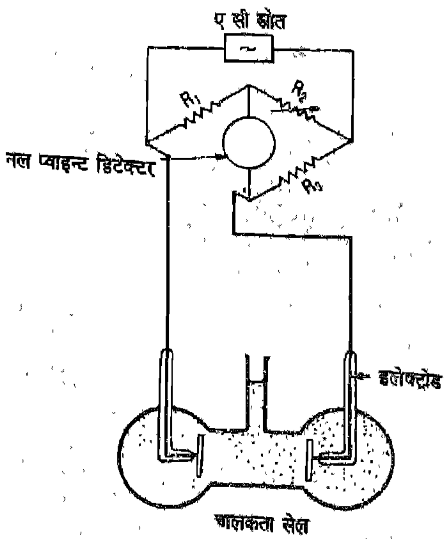
5.2.1 विद्युत चालकता का मापन

विलयन के प्रतिरोध को धात्विक तार के प्रतिरोध की भाँति ही मापते हैं अर्थात् ठीक उसी ढंग से व्हीटस्टोन ब्रिज (चित्र 5.1) का प्रयोग करते हैं। सेतु की एक भुजा चालकता सेल होती है। जिसमें विलयन भरा जाता है विद्युत अपघटन को रोकने के लिए, एकान्तर धारा (alternating current) का प्रयोग करते हैं। सेल के इलेक्ट्रोड प्लेटिनम, जिस पर प्लेटिनम ब्लैक (platinum black) का आवरण होता है, का बना होता है। प्रतिरोध के मापे गए मान का प्रतिलोम विलयन की चालकता देता है। सेल की विमा (अर्थात् सेल नियतांक $\frac{l}{A}$) ज्ञात होने पर समीकरण 5.3 के प्रयोग से चालकता की गणना की जाती है।

यदि विलयन की सांद्रता मोल्स प्रति लिटर ज्ञात हो, तो मोलर चालकता की गणना समीकरण 5.5 के प्रयोग से की जाती है।

उदाहरण 5.1

298 K पर एक चालकता सेल में 0.05 M NaOH विलयन का प्रतिरोध 31.6 Ω है। यदि चालकता सेल का सेल नियतांक 0.307 cm^{-1} हो, तो NaOH विलयन के मोलर चालकता की गणना कीजिए।



चित्र 5.1 विद्युत अपघटनी चालकता के मापन हेतु प्रायोगिक सेट-अप

हल

$$\text{चालकता, } \kappa = \frac{\text{सेल नियतांक}}{R} = \frac{0.367 \text{ cm}^{-1}}{31.6\ \Omega} = 0.0116 \text{ S cm}^{-1}$$

$$\text{इसलिए, मोलर चालकता } \wedge_m = \frac{\kappa}{c}$$

$$\wedge_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{0.0116 \text{ S cm}^{-1}}{0.05 \text{ mol}^{-} \text{L}^{-1}}$$

$$= \frac{0.0116 \text{ S cm}^{-1}}{0.05 \text{ mol x } (1000 \text{ cm}^3)^{-1}}$$

$$= 232 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \ (1\text{L}=1000 \text{ cm}^3)$$

5.2.2. मोलर चालकता का सांद्रता के साथ परिवर्तन

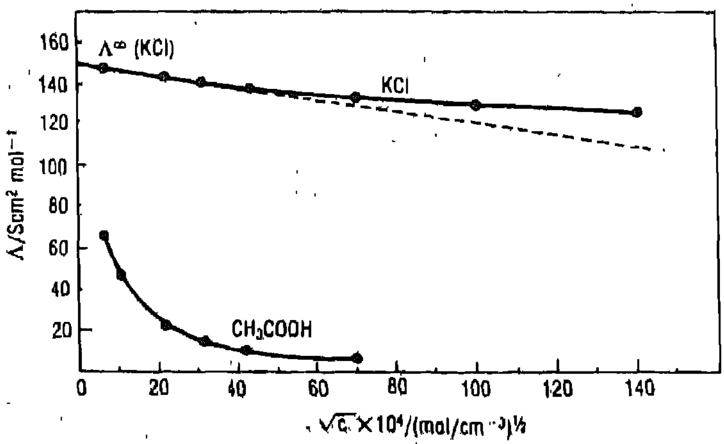
मोलर चालकता वैद्युत अपघट्य की सांद्रता के साथ परिवर्तित होती है। न्यून सांद्रता पर, प्रबल विद्युत अपघट्यों की मोलर चालकता निम्न समीकरण का पालन करती है।

$$\wedge_m = \wedge_m^{\infty} - b \qquad (5.6)$$

यहाँ b एक नियतांक है तथा $\wedge_m^{\infty}$ अनन्त तनुता पर मोलर चालकता है।

$$\wedge_m = \wedge_m^{\infty} \text{ जब c शून्य होने की प्रवृत्ति}$$

यदि हम मोलर चालकता का $\sqrt{c}$ के साथ आरेख खींचें, तो प्रबल विद्युत अपघट्यों के लिए $\wedge^{\infty}_{m}$ के मान को बर्हिवेशन ($\sqrt{c} = 0$) के द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। $\wedge_{m}$ तथा $\sqrt{c}$ के मध्य पोटैशियम क्लोराइड विलयन के लिए आरेख चित्र 5.2 मे प्रदर्शित है। (हम आरेख से यह देख सकते है कि उच्च सांद्रता पर परिवर्तन रैखिक नहीं है।



चित्र 5.2 पोटैशियम क्लोराइड विलयन तथा एसीटिक अम्ल के सांद्रता के साथ-साथ मोलर चालकता में परिवर्तन

प्रबल तथा दुर्बल विद्युत अपघट्य (strong and weak electrolyte) : हम जानते हैं कि दुर्बल विद्युत अपघट्य प्रबल अपघट्यों की तुलना में बहुत ही कम वियोजित होते हैं। इसलिए, किसी विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता प्रबल अपघट्य के चालकता के तुलना में कम होती है (चित्र 5.2)। जब दुर्बल विद्युत अपघट्यों की सांद्रता कम हो जाती है, तो आयनन की मात्रा तीव्रता से बढ़ती है जिससे मोलर चालकता भी तीव्रता पूर्वक बढ़ जाती है। चित्र 5.2, CH_3COOH विलयन की मोलर चालकता को $\sqrt{c}$ के सापेक्ष ग्राफ को प्रदर्शित करता है। यह वक्र रैखिक नहीं है। स्पष्टत: दुर्बल अम्ल होने के कारण एसीटिक अम्ल को कोलराऊश के नियम (Kohlrausch law) का पालन नहीं करता है। इसका अर्थ यह हुआ कि हम बर्हिवेशन के द्वारा $\wedge^{\infty}_{m}$ के मान को निर्धारित नहीं कर सकते हैं जैसा KCl मे किया गया था)।

यदि हम चित्र 5.2 देखें, तो हमें मिलता है कि KCl की मोलर चालकता सांद्रता बढ़ने के साथ कुछ घट जाती है। यह कमी सांद्रता के साथ आयनों की संख्या के कारण नहीं होती है, बल्कि यह अन्तर आयनिक आकर्षण में परिवर्तन के कारण होता है। उच्च सांद्रता पर प्रति इकाई आयतन में आयनों के संख्या बढ़ने के कारण K^+ तथा Cl^- आयनों के मध्य आकर्षण बढ़ जाता है क्योंकि आकर्षण आयनों के चालकता क्षमता को कम करता है, इसलिए मोलर चालकता साद्रता बढ़ने के साथ गिरने लगती है। फिर भी यदि साद्रता घटायी जाए तो आकर्षण घटता है और मोलर चालकता बढ़ती है।

जब प्रबल विद्युत अपघट्यों की साद्रता पर्याप्त रूप से कम हो जाती है; तो अन्तर आयनिक आकर्षण नगण्य हो जाता है और मोलर चालकता अधिकतम सीमक मान (limiting value) तक पहुच जाता है। जो कि प्रत्येक विद्युत अपघट्यों का अभिलक्षण है। इस सीमा में, धनात्मक तथा ऋणात्मक आयन आवश्यक रूप से एक दूसरे पर निर्भर नहीं करते। वास्तव में, मोलर चालकता का यह सीमक मान अनन्त तनुता पर

चालकता है। इन खोजों के आधार पर 1875, में कोलराऊश ने यह प्रस्तावित किया कि अनन्त तनुता पर मोलर चालकता को व्यक्तिगत आयनों के योगदानों के योग के रूप में व्यक्त कर सकते हैं यदि धनात्मक आयनो की मोलर चालकता को $\wedge_{+}^{\infty}$ तथा ऋणात्मक आयन की मोलर चालकता को $\wedge^{\infty}$ से प्रदर्शित करें, तो आयनों के स्वतंत्र अभिगमन (independent migration) का नियम निम्न प्रकार होता है।

$$\wedge_m^{\infty} = \upsilon_+ \lambda_+^{\infty} - \upsilon_- \lambda_-^{\infty}$$

जहाँ υ_+ तथा υ_- विद्युत अपघट्य के प्रति सूत्र इकाई में धनात्मक तथा ऋणात्मक आयनों की संख्याएँ हैं। उदाहरणार्थ HCl के लिए $\upsilon_+ = \upsilon_- = 1$ लेकिन $MgCl_2$ के लिए $\upsilon_+ = 1$ तथा $\upsilon_- = 2$)

दुर्बल विद्युत अपघट्य के व्यवहार में हम पाते हैं कि सांद्रता घटने के साथ मोलर चालकता में तेजी से बढ़ोत्तरी होती है (चित्र 5.2)। ऐसा इसलिए होता है कि जैसे-जैसे दुर्बल विद्युत अपघट्य की सांद्रता कम की जाती है, इसका अधिक भाग साम्य के सिद्धान्त के अनुसार आयनित होने लगता है। यह आयनीकरण अनन्त तनुता पर पूर्ण रुपेण होता है। कम सांद्रता पर $\wedge_m$ में तेज बढ़ोत्तरी स्पष्ट रूप से विलयन में आयनों की अधिक संख्या के कारण होती है। एसीटिक अम्ल के लिए $\wedge_m^{\infty}$ का मान बर्हिवेशन के द्वारा नहीं प्राप्त किया जा सकता है। एसीटिक अम्ल अथवा किसी भी दुर्बल विद्युत अपघट्य के लिए कोलराऊश के सम्बन्ध से प्राप्त किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, एसीटिक अम्ल के लिए $\wedge_m^{\infty}$ अनन्त तनुता पर H^+ तथा CH_3COO^- के मोलर चालकताओं का योग होग।

$$\wedge_m^{\infty} (Ch_3\,COOH) = \lambda^{\infty} (H^+) + \lambda^{\infty} (CH_3COO^-)$$

उदाहरण 5.2

एसीटिक अम्ल के लिए $\wedge_m^{\infty}$ की गणना कीजिए, दिया गया है।

$$\wedge_m^{\infty} (HCl) = 426\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\wedge_m^{\infty} (NaOH) = 126\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\wedge_m^{\infty} (CH_3\,COONa) = 91\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$$

हल

हम जानते हैं कि एसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है तथा HCl तथा NaCl सभी प्रबल विद्युत अपघट्य हैं।

कोलराऊश के नियम के अनुसार,

$$\wedge_m^{\infty} (HCl) = \lambda^{\infty} (H^+) + \lambda^{\infty} (Cl^-)$$

$$\wedge_m^{\infty} (NaCl) = \lambda^{\infty} (Na^+) + \lambda^{\infty} (Cl^-)$$

$$\wedge_m^{\infty} (CH_3COONa) = \lambda^{\infty} (CH_3COO^-) + \lambda^{\infty} (Na^+)$$

इसलिए,

$$\Lambda_m^\infty(CH_3COOH) = \lambda^\infty (CH_3COO^-) + \lambda^\infty (H^+)$$
$$= [\lambda^\infty (CH_3COO^-) + \lambda^\infty (Na^+)]$$
$$- [\lambda^\infty (Na^+) + \lambda^\infty (Cl^-)] + [\lambda^\infty(H^+) + \lambda^\infty (Cl^-)]$$
$$=[(91)-(126)+426]\ \Omega^{-1}.cm^2\ mol^{-1}$$
$$= 391\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$$

Λ_m^∞ के मान का महत्त्व वास्तव में इस तथ्य में शामिल है कि इससे दुर्बल अम्लों तथा क्षारों के वियोजन की मात्रा, वियोजन नियतांक तथा अल्प विलेय लवणों की विलेयता ज्ञात की जाती है। आरहीनियस ने प्रस्तावित किया कि विद्युत अपघट्यों की मोलर चालकता, आयनीकरण की मात्रा से निम्न समीकरण के द्वारा सम्बन्धित होती है।

$$\alpha_c = \frac{\Lambda_m^\infty}{\Lambda_m^\infty} \tag{5.8}$$

Λ_m^c विद्युत अपघट्य की c सांद्रता पर मोलर चालकता है। इस सम्बन्ध को समझना आसान है। जैसा कि Λ_m^∞ पूर्णरूपेण वियोजित आयनों के योगदान को प्रदर्शित करता है और Λ_m^c आंशिक रूप से वियोजित आयनों के योगदान को प्रदर्शित करता है। इसलिए यह अनुपात (सांद्रता पर वियोजन की सीमा अर्थात् वियोजन की मात्रा देता है अत: यदि Λ_m^∞ ज्ञात हो तो Λ_m^c का मापन α_c को निर्धारित करता है।

$Kc = \dfrac{c\,\alpha^2}{(1-\alpha)}$ के साथ समीकरण 5.8 (जिसको आप ग्यारहवीं कक्षा में पढ़ चुके हैं) के प्रयोग के द्वारा दुर्बल विद्युत अपघट्यों के वियोजन मी मात्रा की गणना मोलर चालकता से की जा सकती है।

माइकेल फैराडे (1791-1867)



माइकेल फैराडे

माइकेल फैराडे 1791 में नीविंगटन, सूरे (यू.के.) में पैदा हुए थे। उनके पिता लोहार थे। अपनी प्रारम्भिक साधारण शिक्षा के पश्चात 14 वर्ष की अवस्था मे उन्होंने पुस्तकों के जिल्द बनाने का कार्य स्वीकार किया। इस प्रकार का कार्य करते हुए फैराडे को विभिन्न प्रकार की पुस्तकें पढ़ने का अवसर प्राप्त हुआ तथा वह स्वयं को शिक्षित कर सके। 1812 में, उन्हें हम्फ्री रायल इन्स्टीट्यूट, लन्दन में एक भाषण सुनने का अवसर मिला। इसके तुरंत बाद फैराडे विज्ञान में रुचि लेने लगे। फैराडे ने हम्फ्रीडेवी के लेक्चर का एक नोट तैयार किया तथा उसे उनको पास भेज दिया। इस नोट ने डेवी को बहुत ही प्रभावित किया। इसके पश्चात् फैराडे डेवी के

सम्पर्क में आ गए तथा उनको लन्दन के रायल इन्स्टीट्यूशन में प्रयोगशाला सहायक का स्थान दिया गया। तब फैराडे की उम्र 21 वर्ष की थी।

फैराडे ने डेवी के साथ यूरोप का दौरा किया तथा उन दिनों कई विख्यात वैज्ञानिकों के सम्पर्क में आए। फ्लोरेंस के दौरे के दौरान फैराडे तथा डेवी ने हीरे को कार्बन का अपरूप सिद्ध किया। उन्होंने शुद्ध आक्सीजन में रखे हीरे के टुकड़े पर प्रकाश के किरणों को केन्द्रित करने के लिए एक लेंस का प्रयोग किया। एक घण्टे के बाद हीरा तेजी से चमकने लगा और पूर्णतया जल गया।

1825 में, फैराडे ने रायल इन्स्टीट्यूट के निदेशक के पद पर आसीन डेवी का स्थान ले लिया। फैराडे प्रथम वैज्ञानिक थे जिन्होंने कार्बन डाइआक्साइड, हाइड्रोजन सल्फाइड, हाइड्रोजन ब्रोमाइड तथा क्लोरीन जैसी कई गैसों को द्रवीकृत किया। उन्होंने बेन्जीन का आविष्कार किया तथा उसके संघटन को निर्धारित किया। आगे चलकर 1834 में उन्होंने विद्युत अपघटन के मात्रात्मक नियमों का आविष्कार किया। फैराडे नियंताक नाम उनके सम्मान में दिया गया है।

फैराडे ने भौतिक विज्ञान में अच्छा योगदान दिया। उन्होंने पाया कि गतिमान कुंडली में चुम्बक विद्युत सेल को प्रेरित करता है। यह प्रयोग शीघ्र ही विद्युत चुम्बकत्व मे बहुत ही उपयोगी हुआ। एल्बर्ट आइन्सटाइन ने फैराडे को न्यूटन, गैलिलियो, मैक्सवेल जैसे प्रतिभावान भौतिकशास्त्रियों की श्रेणी में रखा है।

अपने धार्मिक विश्वास के अनुसार, फैराडे ने अनिच्छापूर्वक उस समय मिलने वाले सम्मानों को स्वीकार करते हुए एक साधारण जीवन व्यतीत किया। 1850 में क्रिमी युद्ध के दौरान, सरकार ने उनसे युद्ध में प्रयोग करने के लिए जहरीली गैस की अत्यधिक मात्रा प्राप्त करने की सम्भावना का पता लगाने को कहा, परन्तु फैराडे ने ऐसे प्रोजेक्ट में कार्य करने से इन्कार कर दिया।

1855 में, स्मृति खत्म हो जाने वाली बीमारी से पीड़ित होने के कारण फैराडे ने अपने शोध कार्य को बन्द कर दिया। 1867 में उनका देहावसान हो गया।

5.3 वैद्युत अपघट्यन का मात्रात्मक पहलू (Quantitatives aspect of Electrolysis)

गलित NaCl के वैद्युत अपघटन पर एक इलेक्ट्रान से एक सोडियम आयन ($Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$) बनता है। 1 मोल इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह 1 मोल सोडियम बनाता है। इसी प्रकार, 2 मोल इलेक्ट्रॉन 1 मोल Cl_2 ($2Cl^-(g) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ बनाते हैं। जैसा कि हम जानते हैं कि इलेक्ट्रॉन पर आवेश 1.6023×10^{-19}C होता है, इसलिए 1 मोल इलेक्ट्रॉनों (6.6023×10^{23}) पर आवेश 6.023×10^{23} इलेक्ट्रॉन प्रति मोल $\times$ (1.601×10^{-19}C) इलेक्ट्रॉन$^{-1}$ = 96485 C mol^{-1} होगा।

1 मोल इलेक्ट्रॉन पर आवेश (96488 C mol^{-1}) को माइकेल फैराडे, जिन्होंने विद्युत अपघट्न को निर्धारित करने वाले इस मात्रात्मक नियम का अविष्कार किया, के सम्मान में फैराडे नियतांक (Faraday constant) कहते हैं।

$$F = 96488 \text{ C mol}^{-1} \text{ या लगभग } 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

इससे n मोल इलेक्ट्रानों पर आवेश Q को निम्न व्यंजक से प्राप्त किया जा सकता है।

$$Q = n\,F$$

इस प्रकार 1 मोल Cl_2 के उत्पादन में 2 मोल इलेक्ट्रॉन अथवा 2 × 96500 C आवेश आवश्यक होगा। इसी प्रकार, 1 मोल एल्युमिनियम तभी निक्षेपित होगा ($Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$) जब 3 फैराडे विद्युत (अथवा 3 × 96500 C आवेश) प्रवाहित की जाएगी।

क्योंकि

1 कूलम्ब (C) = 1 एम्पीयर × 1 सेकण्ड

अतः हम लिख सकते हैं

$$1\ C = (1\ A)\ (1\ s)$$

इस प्रकार, एक निश्चित समयान्तराल तक निश्चित मात्रा की धारा प्रवाहित करने पर निक्षेपित (अथवा निकली हुई यदि गैस है) किसी पदार्थ की मात्रा की गणना करना सम्भव है।

उदाहरण 5.3

यदि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया निम्न प्रकार है : $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$
तो 40.5 g एल्युमीनियम को निक्षेपित करने में जितने कूलम की आवश्यकता होगी उसकी गणना कीजिए।

हल

इलेक्ट्रोड अभिक्रिया, $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$ से यह स्पष्ट है कि 1 मोल (27.0 g) Al के लिए 3 मोल इलेक्ट्रानों (अथवा 3 × 96500 C) की आवश्यकता है। इसका अर्थ यह हुआ कि 1 ग्राम Al के लिए, $\frac{3 \times 96500}{27.0}$ C विद्युत की आवश्यकता होगी। इसलिए 40.5 g Al के लिए

आवश्यक वैद्युत आवेश

$$= \frac{(40.5\ g)\ (3\ mol \times 9.65 \times 10^4\ C\ mol^{-1})}{27.0\ g}$$

$$= 4.34 \times 10^5\ C$$

उदाहरण 5.4

गलित NaCl का 1.00 A धारा द्वारा 15 मिनट तक वैद्युत अपघटन करने पर क्लोरीन की (ग्रामों में) कितनी मात्रा उत्पन्न होगी ?

हल

हमे विद्युत की निश्चित मात्रा दी गई है।

$$\text{विद्युत की मात्रा} = 1.01 \text{ A} \times 15 \times 60 \text{ s} = 900 \text{ C}$$

इस विद्युत की मात्रा से क्लोरीन की मात्रा प्राप्त करने के लिए हमें इन दो राशियों के बीच के सम्बन्ध की आवश्यकता है। इसको इलेक्ट्रोड अभिक्रिया से प्राप्त किया जा सकता है।

$$2\ Cl^{-1} \rightarrow Cl_2(g) + 2e^{-1}$$

अर्थात् 2 मोल इलेक्ट्रान, 1 मोल क्लोरीन उत्पन्न करता है अथवा दूसरे शब्दों में 2 × 96500 C, एक मोल क्लोरीन अणु (70.9 g क्लोरीन) को निक्षेपित करेगा। इसलिए 900 C से

$$\frac{900\ C \times 70.9\ g\ Cl_2}{2 \times 96,500\ C} = 0.333\ g\ Cl_2 \text{ उत्पन्न होगी।}$$

5.4 गैल्वैनी सेल (Galvanic Cell)

जब हम $ZnSO_4$ विलयन में Zn की छड़ डुबोते हैं एवं $CuSO_4$ में तांबे की छड़ डुबोते हैं, और दोनों इलेक्ट्राडो को एक वोल्टमीटर से जोड़ते हैं तथा दोनों विलयनों को एक लवण सेतु से जोड़ते हैं, तब एक विभवान्तर (potential difference) मिलता है। इस प्रकार बना सेल गैल्वैनी या वोल्टीय सेल (Voltaic Cell) कहलाता है (चित्र 5.3) तथा इसे निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है :—

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}{}_{(aq)}\,||\,Cu^{2+}{}_{(aq)}\,|\,Cu(s)$$

एनोड (–) कैथोड (+)

विभवान्तर दो अर्द्ध सेलों, $Zn^{2+}{}_{(aq)} / Zn(s)$ और $Cu^{2+}{}_{(aq)} / Cu(s)$ से मिलकर बनता है। Zn इलेक्ट्रोड एनोड तथा Cu इलेक्ट्रोड कैथोड होता है। इन इलेक्ट्रोडों पर निम्न अभिक्रियाएं होती हैं।

बाएँ तरफ (एनोड) : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2e^-$ (आक्सीकरण)

दाएँ तरफ (कैथोड) : $Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ (अपचयन)

परिपाटी के अनुसार किसी सेल को प्रदर्शित करने के लिए कैथोड को दाहिनी तरफ तथा एनोड को बायीं तरफ लिखा जाता है। उपरोक्त गैल्वैनी सेल (जिसको डेनियल सेल भी कहते हैं) के समान कई और सेलों को बनाया जा सकता है। उदाहरणार्थ, $Cu_{(s)}\,|\,Cu^{2+}{}_{(aq)}\,||\,Ag^{+}{}_{(aq)}\,|\,Ag_{(s)}$ जहां तांबा एनोड तथा सिल्वर कैथोड है।

विल्हेल्म ओस्टवाल्ड (1853-1932)



विल्हेल्म ओस्टवाल्ड

विल्हेल्म ओस्टवाल्ड 2 सितम्बर, 1853 को रिगा, जर्मनी में पैदा हुए थे। विद्यार्थी के रूप में, उनकी रुचि का परिसर सामान्य स्तर से अधिक हो गया तथा ग्यारह वर्ष की उम्र में उन्होंने पारदर्शक चित्रों के लिए अपना निजी फायर वर्क तथा कन्ट्राप्शन बनाया। यूनिवर्सिटी में विद्यार्थी के रूप में नामांकन से पूर्व अनेक प्रकार के प्रयासों में व्यस्त रहते थे, जैसे कीड़ों का संग्रह, पुस्तकों की जिल्द बनवाना, निजी प्रयोगशाला के लिए यन्त्र प्राप्त करना, आदि।

ओस्टवाल्ड ने डोरपट के विश्वविद्यालय में 1872 में रसायन विज्ञान के विद्यार्थी के रूप में प्रवेश लिया। उन्होंने विलयन में पदार्थों के व्यवहार के बारे में अध्ययन किया तथा 1878 में डाक्ट्रेट की अवधि प्राप्त की। 1881 से 1887 तक ओस्टवाल्ड रिगा के पालीटेकनिक में रसायन विज्ञान के प्रोफेसर के रूप में कार्य किया। उन्होंने एस्टर के जल अपघटन की दर के मापन पर कार्य प्रारम्भ किया। इसी बीच में ओस्टवाल्ड आरहीनियस के सम्पर्क में आए जो कि उपसला में बंधुआ तथा वैद्युत चालकता पर कार्य कर रहे थे। ओस्टवाल्ड तथा आरहीनियस ने पहले रिगा तथा बाद में लिपजिग में कार्य किया जहाँ पर आरहीनियस का आयनीकरण सिद्धान्त अंतिम रूप में पूर्ण हुआ।

ओस्टवाल्ड ने तीस अम्लों के वैद्युत चालकता तथा अभिक्रिया गति दर के मध्य आनुपातिकता स्थापित की विभिन्नतनुता के अम्लों की आण्विक चालकताओं के श्रेणीबद्ध मापनों से उन्होंने आनुपातिक तनुता नियम का आविष्कार किया।

1887 में लिपजिग में वे भौतिक रसायन के प्रोफेसर हो गए और उसी साल उन्होंने वाण्ट-होफ तथा आरहीनियस के सहयोग से जिट्सक्रिफ्ट फर फिजिकलेस्के केमी का प्रकाशन प्रारम्भ कर दिया। इस पत्रिका के प्रकाशन ने भौतिक रसायन के जन्म की घोषणा कर दी।

ओस्टवाल्ड का सर्वप्रथम कार्य अम्लों द्वारा त्वरित समांगी अभिक्रिया से संबंधित उत्प्रेरण पर था। ओस्टवाण्ड अपने उपकरण स्वयं बनाते थे। उन्होंने कभी भी अतिविकसित व्यवसायिक उपकरणों को पसंद नहीं किया। पूर्व पीढ़ी के बर्जीलियस के समान, ओस्टवाल्ट ने अपने समय में अन्तर्राष्ट्रीय ख्याति प्राप्त की थी। 1909 में, ओस्टवाण्ड अपने उत्प्रेरण, रासायनिक साम्य और अभिक्रिया के बल गतिकी कार्य के लिए नोबेल पुरस्कार से सम्मानित हुए।

ओस्टवाल्ड विकसित तथा तीव्र मस्तिष्क एवं उदार थे और उनके मस्तिष्क का ताजापन तथा रुचिकर परिसर जो भी उनके सम्पर्क में आया अविस्मरणीय प्रभाव उन पर छोड़ गया। वे अप्रैल 1932 में लिपजिग में स्वर्गवासी हो गए।

5.5 इलेक्ट्रोड विभव तथा गैल्वैनी सेल का विद्युत वाहक बल

सेल के विद्युत वाहक बल (emf) का जिक्र करने से पूर्व हमें इलेक्ट्रोड विभव अथवा अर्द्ध सेल विभव को स्पष्ट कर लेना चाहिए जो कि सेल के वि.वा.ब. के लिए जिम्मेदार हैं इनका अध्ययन आप ग्यारहवीं कक्षा में कर चुके हैं। हम देख चुके हैं कि विलयन में धात्विक परमाणुओं की प्रवृत्ति धातु आयनों के रूप में जाने की होती है। इलेक्ट्रोड विभव धातु परमाणुओं के विलयन में धात्विक आयनों के रूप में जाने की प्रवृत्ति का माप है। जब एक धात्विक पत्ती, M को इसके आयनों M^{n+} के विलयन में डुबोया जाता है तो निम्न तीन सम्भावनाएँ हो सकती हैं (चित्र 5.3)

(i) धातु आयन M^{n+} इलेक्ट्रोड से संघट्ट कर सकता है और इससे कोई परिवर्तन नहीं होता है।

(ii) धातु आयन M^{n+} इलेक्ट्रोड से संघट्ट कर सकता है, n इलेक्ट्रॉन प्राप्त कर सकता है और धातु परमाणु M (आयन अपचयित होता है) में परिवर्तित हो सकता हैं।

(iii) इलेक्ट्रोड M पर, धातु परमाणु इलेक्ट्रोड को n इलेक्ट्रॉन दे सकता है और विलयन में M^{n+} के रूप में प्रवेश करता है (धातु आक्सीकृत होती है)।

यदि धातु की आक्सीकृत होने की प्रवृत्ति विशेष रूप से अधिक हो तो विलयन में धातु आयनों, M^{n+} की संख्या थोड़ी बढ़ सकती है और इलेक्ट्रोड पर इलेक्ट्रानों की संख्या में भी थोडी बढ़ोत्तरी हो जाती है। इसलिए इलेक्ट्रोडों पर विलयन के सापेक्ष ऋणात्मक विभव विकसित हो जाता है। इलेक्ट्रोड साम्य (electrode equilibrium) को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है।

$$M(s) \underset{\text{अपचयन}}{\overset{\text{आक्सीकरण}}{\rightleftharpoons}} M^{n+}(aq) + ne^-$$

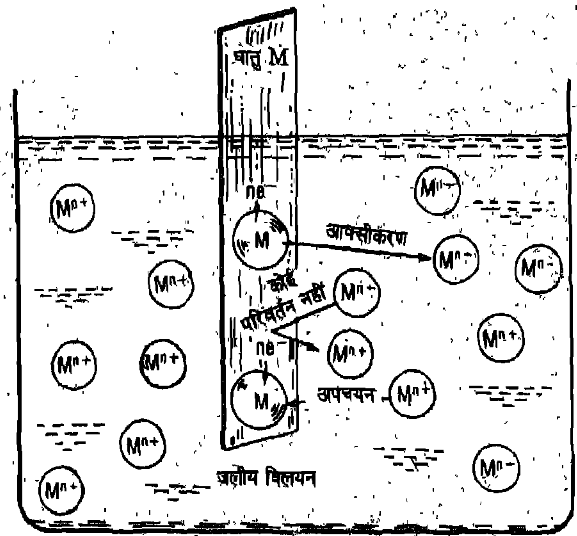
यदि यह स्थिति दो विभिन्न धातुओं (तांबा तथा जिंक) के लिए स्थायी हो जाती है और यदि दोनों धातु इलेक्ट्रोडों तथा दोनों विलयनों के बीच स्पर्श स्थापित हो जाता है तो वैद्युत धारा प्रवाहित होगी। इलेक्ट्रानों का प्रवाह जिंक से तांबे के इलेक्ट्रोड तक होता है (चित्र 5.4)। जस्ते का विभव तांबे से अधिक ऋणात्मक होता है। फलस्वरूप Cu की अपेक्षा Zn के आक्सीकरण की प्रवृत्ति अधिक होती है। दूसरे शब्दों में, Cu^{2+} आयनों की Zn^{2+} आयनों की अपेक्षा अपचयन की प्रवृत्ति अधिक होती है। जैसा कि पहले दिया गया है, जिस इलेक्ट्रोड पर आक्सीकरण होता है, वह एनोड तथा जिस इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है वह कैथोड कहलाता है।

5.5.1 मानक इलेक्ट्रोड विभव (Standard electrode potential)

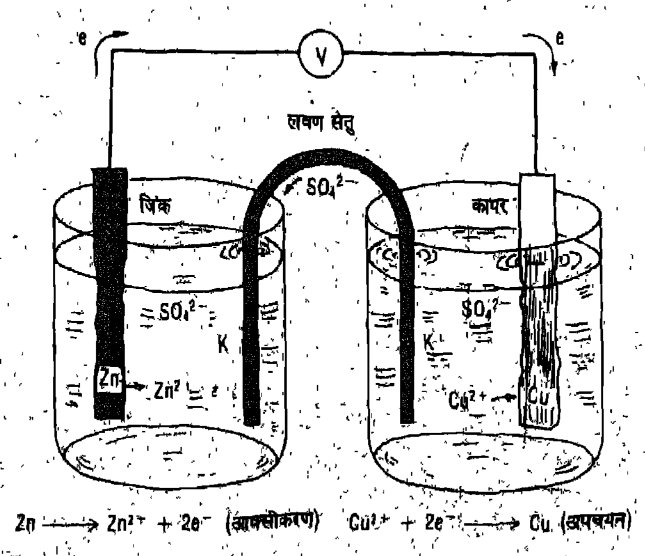
अकेले इलेक्ट्रोड के विभव को मापना सम्भव नहीं है। हम इलेक्ट्रोड विभव को मानक इलेक्ट्रोड के संदर्भ में मापते हैं। इस उद्देश्य के लिए हाइड्रोजन को निर्देश इलेक्ट्रोड (reference electrode) के रूप में चुनतें हैं और इसको मानक अवस्था में एक एच्छिक मान (arbitrary value) शून्य दे देते हैं।

$$2H^+ \ (c = 1 \text{ mol L}^{-1}) + 2e^- \rightarrow H_2(g); \ 1 \text{ atm}; \ E^\circ = 0.000 \text{ V}$$

हाइड्रोजन गैस दाब तथा विलयन में H^+ आयनों की उचित सांद्रता को निर्धारित करना आवश्यक हो जाता है, क्योंकि इलेक्ट्रोड विभव का साम्य मान इन परिवर्तियों पर निर्भर करता है। उपरोक्त समीकरण में, यदि हम हाइड्रोजन आयन की सांद्रता बढाएं तो यह अग्रिम अभिक्रिया के अनुकूल होगा। यदि हम दाब को बढ़ाते हैं तो यह विपरीत अभिक्रिया के अनुकूल होता है। मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को दूसरे इलेक्ट्रोडों के साथ लेकर



चित्र 5.3 इलेक्ट्रोड साम्यावस्था



चित्र 5.4 एक साधारण वोल्टीय सेल (डेनियल सेल)

सारणी 5.2

मानक इलेक्ट्रोड विभव

↑ बढ़ते हुए क्रम में (अ) आक्सीकृत होने की प्रवृत्ति (ब) इलेक्ट्रान खोने की प्रवृत्ति (स) अपचयन शक्ति

तत्व	इलेक्ट्रोड अभिक्रिया	$E°_{298}$ (वोल्ट)
Li	$Li^+ (aq) + e^- \longrightarrow Li (s)$	− 3.05
K	$K^+ (aq) + e^- \longrightarrow K (s)$	− 2.93
Ba	$Ba^{2+} (aq) + 2e^- \longrightarrow Ba (s)$	− 2.90
Ca	$Ca^{2+} (aq) + 2e^- \longrightarrow Ca (s)$	− 2.87
Na	$Na^+ (aq) + e^- \longrightarrow Na (s)$	− 2.71
Mg	$Mg^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg (s)$	− 2.37
Al	$Al^{3+} (aq) + 3 e^- \longrightarrow Al (s)$	− 1.66
H_2	$2 H_2O + 2 e^- \longrightarrow H_2 (g) + 2 OH^- (aq)$	− 0.83
Zn	$Zn^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Zn (s)$	− 0.76
Cr	$Cr^{3+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Cr (s)$	− 0.74
Fe	$Fe^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe (s)$	− 0.44
Cd	$Cd^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd (s)$	− 0.40
Pb	$PbSo_4 (aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb (s) + So_4^{2-} (aq)$	− 0.31
Co	$Co^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Co (s)$	− 0.28
Ni	$Ni^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni (s)$	− 0.25
Sn	$Sn^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn (s)$	− 0.14
Pb	$Pb^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb (s)$	− 0.13
H_2	$2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2 (g)$ (मानक इलेक्ट्रोड)	− 0.00
Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu (s)$	+ 0.34
I_2	$I_2 (s) + 2e^- \longrightarrow 2 I^- (aq)$	+ 0.34
Fe	$Fe^{3+} + 2 e^- \longrightarrow Fe^{2+} (aq)$	+ 0.77
Hg	$Hg^{2+}{}_2(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 Hg (l)$	+ 0.79
Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+ 0.80
Hg	$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg(l)$	+ 0.85
N_2	$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO (g) + 2 H_2O$	+ 0.97
Br_2	$Br_2 (aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^- (aq)$	+ 1.08
O_2	$O_2 (g) + 2 H_3O^+ (aq) + 2 e^- \longrightarrow 3 H_2O$	+ 1.23
Cr	$Cr_2O_7^- + 14 H^+ + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	+ 1.33
Cl_2	$Cl_2 (g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^- (aq)$	+ 1.36
Au	$Au^{3+} (aq) + 3 e^- \longrightarrow Au (s)$	+ 1.42
Mn	$MnO^-{}_4(aq) + 8 H_3O^+ (aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+} (aq) + 12 H_2O (l)$	+ 1.51
F_2	$F_2 (g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^- (g)$	+ 2.87

↓ बढ़ते हुए क्रम में (अ) अपचयित होने की प्रवृत्ति (ब) इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने की प्रवृत्ति (स) आक्सीकारक क्षमता

हम कई इलेक्ट्रोडों के इलेक्ट्रोड विभव को निर्धारित करते है। सारणी 5.2 में ऐसे विभव दिए गए हैं। मानक इलेक्ट्रोड विभव* इलेक्ट्रोडों पर होने वाले अपचयन प्रक्रिया (reduction process) के कारण उत्पन्न होता है। धनात्मक इलेक्ट्रोड विभव वाले इलेक्ट्रोड की अपचयन प्रवृत्ति हाइड्रोजन आयन से हाइड्रोजन अणु बनने की प्रवृत्ति से अधिक होती है। ऋृणात्मक इलेक्ट्रोड विभव अपचयन कम होने की प्रवृत्ति को इंगित करता है।

सारणी 5.2 में हम देखते हैं कि फ्लोरीन का सबसे अधिक धनात्मक विभव होता है इसलिए यह बहुत आसानी से अपचयित हो जाती है।

$$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq); E^\circ = +2.87\ V$$

आक्सीकरण प्रक्रिया को प्रकट करने के लिए, हम विपरीत समीकरण को लिखते हैं जो अपचयन तथा मानक इलेक्ट्रोड विभव के चिन्ह में परिवर्तन को प्रदर्शित करते हैं उदाहरणार्थ,

$$2F^-(aq) \rightarrow F_2(g) + 2e^-\ ;\ (E^\circ_{ox} = -2.87\ V)$$

सारणी 5.2 में दिए गए स्पीशीज में फ्लोराइड आयन की आक्सीकृत करना सबसे कठिन है। इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में भाग लेने वाले सभी आयनिक स्पीशीज इकाई मोलर सांद्रता पर जलीय विलयन में उपस्थित होते है। (जब कोई गैस पदार्थ नहीं इंगित होता है। तब साम्य विभव अक्रिय प्लैटिनम इलेक्ट्रोड पर स्थापित हो जाते हैं।

5.5.2 इलेक्ट्रोड के लिए नर्स्ट समीकरण (Nernst equation) तथा सेल विभव (cell potential)

$M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow Ms$ इलेक्ट्रोड अभिक्रिया के लिए हाइड्रोजन के सापेक्ष इलेक्ट्रोड विभव को नर्स्ट समीकरण के सरल रूप में दिया जा सकता है।

$$E_{M^{n+}/M} = E^\circ_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF}.[M^{n+}] \qquad ....(5.9)$$

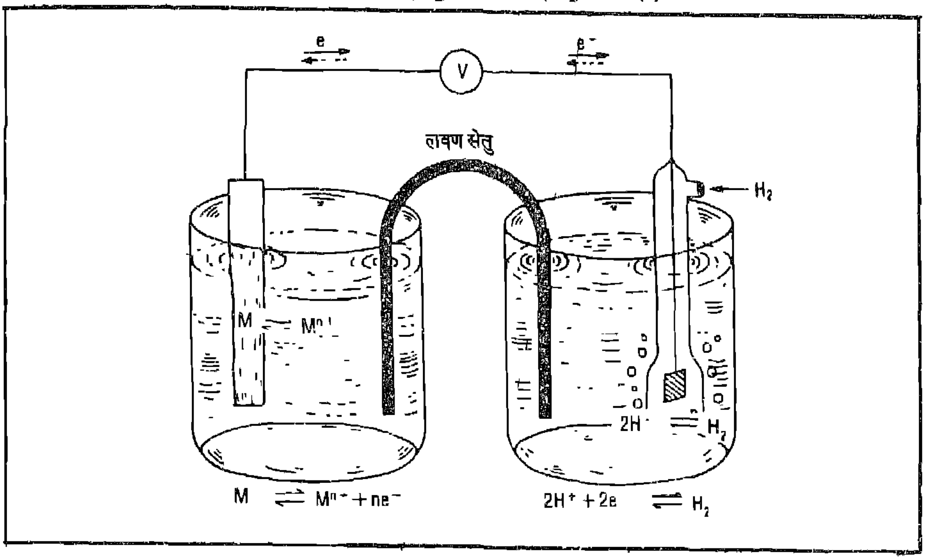
यहाँ $E^\circ_{M^{n+}/M}$, M^{n+} धातु आयन का 298 K पर मोलर विलयन के लिए धातु आयन का मानक इलेक्ट्रोड विभव है। जिसको मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का प्रयोग करके निर्धारित किया जाता है (चित्र 5.5)। R गैस नियतांक (gas constant) है और इसका मान 8.31 J K^{-1} mol^{-1} होता हैं, T केल्विन में ताप है, n संतुलित समीकरण मे इलेक्ट्रानों की मोल संख्या हैं। और F फैराडे (96500 C mol^{-1}) है। सारणी 5.2 में ऐसी सभी आक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाओं के बारे में अच्छी जानकारी प्राप्त होती है। ये अभिक्रियायें विलयन में होती हैं तथा इस बात पर निर्भर नहीं करते कि इनको बैटरी के एक हिस्से में रखा गया अथवा सीधे सम्पर्क द्वारा बीकर में। प्रयोगशाला में यह प्रदर्शित करना कि कोई धातु

---

* मानक इलेक्ट्रोड विभव अपचयन विभव (reduction potential) है और इसको सामान्यतया E° से प्रदर्शित करते हैं। फिर भी, इसको और विशिष्ट बनाने के लिए हम एक उचित अनुलग्न का प्रयोग करते हैं। उदाहरणार्थ, $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ अभिक्रिया के लिए मानक इलेक्ट्रोड विभव को $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$ से भी लिख सकते हैं।

(सारणी 5.2 में दिया गया है) अपने से नीचे वाले धातु को उनके लवण के विलयन से स्थानांतरित कर सकता है। उदाहरणार्थ, यदि कॉपर के छीलन को $AgNO_3$ विलयन में डाला जाए तो सिल्वर विलयन से हट जाता है। इस प्रकार धातुओं के इलेक्ट्रॉन खोने की घटती हुई प्रवृत्ति के क्रम में व्यवस्था से धातुओं की सक्रियता श्रेणी (activity series) या वैद्युत रासायनिक श्रेणी (electrochemical series) (जैसे कि सारणी 5.2 में दिया गया है) प्राप्त होती है। डेनियल सेल में,

बाएँ $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$ दाएँ



चित्र 5.5 वोल्टीय सेल के इलेक्ट्रोड विभव के निर्धारण हेतु योजना।
किसी अर्द्ध सेल (जिसका इलेक्ट्रोड विभव निर्धारित करना है) का मानक इलेक्ट्रोड विभव मानक सेल विद्युत वाहक बल के बराबर है तथा यदि हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड धनात्मक इलेक्ट्रोड है तो E° सेल $-E^\circ_{M^{n+}/M}$ के तुल्य होगा।

दाहिने तरफ के इलेक्ट्रोड अर्द्ध सेल का इलेक्ट्रोड विभव नीचे दिये गए ढंग से लिखा जाता है।

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} ln\,[Cu^{2+}(aq)]$$

और बायें तरफ के इलेक्ट्रोड के विभव को इस प्रकार लिखा जाता है।

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} ln\,[Zn^{2+}(aq)]$$

सेल विभव, $E_{सेल}$ = दाएँ इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रोड विभव — बाएँ इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रोड विभव

$$= E_{दायाँ} - E_{बायाँ}$$

इसलिए $E_{सेल} = \{E_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} ln\ [Cu^{2+}(aq)]\} -$

$$\{E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} ln\ [Zn^{2+}(aq)]\}$$

$$= (E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}) + \frac{RT ln}{2F ln} \frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

$(E^\circ_{सेल} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn})$

$$E_{सेल} = E^\circ_{सेल} + \frac{RT}{2F}\ ln\ \frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Zn^{2+}(aq)]} \qquad ...(5.10)$$

E° मानक अवस्था में सेल विभव है, प्राकृतिक लघुगुणक (ln) को 10 के आधार पर परिवर्तित करने पर तथा R, T (=298 K) तथा F के मानों को रखने पर, हम पाते हैं,

$$E_{सेल} = E^\circ_{सेल} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

इस समीकरण को नीचे दिये गये ढंग से भी लिख सकते हैं

$$E_{सेल} = E^\circ_{सेल} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}(aq)]}{[Cu^{2+}(aq)]}$$

उन अभिक्रियाओं, जिनमें एक संयोजक तथा द्वि संयोजक आयन होते हैं, के लिए हम निम्न सेल लेते हैं,

$$Ni(s)/Ni^{2+}(aq)\,||\,Ag^+(aq)\,|\,Ag(s)$$

सेल के विद्युत वाहक बल (e.m.f.) के व्यंजक इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$E_{सेल} = E^\circ_{सेल} + \frac{RT}{2F}\ ln\ \frac{[Ag^+(aq)]^2}{[Ni^{2+}(aq)]}$$

अथवा, साधारणतया $E = E^\circ + \frac{RT}{2F}\ ln\ \frac{[Ag^+(aq)]^2}{[Ni^{2+}(aq)]}$

निम्न प्रकार के सामान्य वैद्युत रासायनिक परिवर्तन के लिए,

$$aA + bB \xrightarrow{ne^-} cC + dD$$

नर्स्ट समीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं

$$E_{\text{सेल}} = E^\circ_{\text{सेल}} + \frac{2.303\ RT}{n\ F} \log \frac{[A]^a\ [B]^b}{[C]^c\ [D]^d}$$

अथवा

$$E_{\text{सेल}} = E^\circ_{\text{सेल}} - \frac{2.303\ RT}{nF} \log \frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b}$$

उदाहरण 5.5

उस सेल के विद्युत वाहक बल (e.m.f) की गणना करें जिसमें सेल की अभिक्रिया इस प्रकार है

$$Mg\ (s) + 2Ag^+\ (aq) \rightarrow Mg^{2+}\ (aq) + 2\ Ag\ (s)$$

जब $[Mg^{2+}] = 0.130$ M तथा $[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-4}$ M

हल

सेल को निम्न लिखित ढंग से निरुपित कर सकते हैं

$Mg\ (s) \mid Mg^{2+}\ (0.130\ M) \mid\mid Ag^+\ (1.00 \times 10^{-4}\ M) \mid Ag$

इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं

$Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ (आक्सीकरण)

$2\ (Ag^+\ (aq) + e^-) \rightarrow 2\ Ag\ (s)$ (अपचयन)

परिणामी अभिक्रिया : $Mg\ (s) + 2\ Ag^+\ (aq) \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + Ag\ (s)$

क्योंकि अभिक्रिया में 2 मोल इलेक्ट्रॉन भाग लेते हैं, इसलिए $n = 2$ मोल
सेल के विद्युत वाहक बल के व्यंजक को इस प्रकार लिख सकते हैं

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Ag^+]^2}{[Mg^{2+}]}$$

$$= E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{(1.0 \times 10^{-4})^2}{(0.130)}$$

$$= [0.80 - (-2.37)]\ V - \frac{0.0592\ V}{2} \log \frac{1.30 \times 10^{-1}}{1.00 \times 10^{-8}}$$

$$= 3.17\ V - \frac{0.0592\ V}{2} \log (1.30 \times 10^7)$$

$$= 3.17\ V - 0.21\ V = 2.96\ V$$

5.5.3. नर्स्ट समीकरण से साम्य नियतांक

मान लीजिए कि $Zn(s) | Zn^{2+} (aq) || Cu^{2+} (aq) | Cu (s)$ सेल को जोड़ा जाएं तो बाह्य परिपथ में इलेक्ट्रॉन तब तक प्रवाहित होगे, जब तक कि विभान्तर बना रहता है। जब विभान्तर नहीं रहता तो अभिक्रिया साम्य प्राप्त कर लेगी

$$Zn (s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} (aq) + Cu (s)$$

इस स्थिति में, $Zn^{2+} (aq)$ तथा $Cu^{2+}(aq)$ की सांद्रता साम्य सांद्रता होगी और इस साम्य के लिए K_c

का मान $\frac{[Zn^{2+} (aq)]_{साम्य}}{[Cu^{2} (aq)]_{साम्य}}$ होगा तथा सेल का विद्युत वाहक बल शून्य होगा।

इसलिए, नर्स्ट समीकरण को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है।

$$= E^{\circ}_{सेल} - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[Zn^{2+} (aq)]_{साम्य}}{(Cu^{2+} (aq)] साम्य}$$

$$= E^{\circ}_{सेल} - \frac{2.303 RT}{nF} \log K_c$$

या $$E^{\circ}_{सेल} = \frac{2.303}{nF} RT \log K_c = \frac{0.0592}{n} \log K_c \text{ (298 K) पर}$$

इस प्रकार, एक व्यंजक प्राप्त होता है जो कि E° तथा साम्य नियतांक, Kc में सम्बंध स्थापित करता है। इस अभिक्रिया के लिए Kc का मान लगभग 2×10^{7} होता है जो कि यह प्रदर्शित करता है कि अभिक्रियाऐं पूर्णता तक पहुंच चुकी हैं। इस प्रकार यदि हमारे पास सेल विभव की जानकारी हो तो विभिन्न अभिक्रियाओं के लिए साम्य नियतांक का मान प्राप्त किया जा सकता है।

उदाहरण 5.6

निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए साम्य नियतांक की गणना कीजिए :

$$Cu (s) + 2 Ag^{+} (aq) \rightarrow Cu^{2} (aq) + 2 Ag (s) \quad (E^{\circ}_{सेल} = 0.46 V)$$

हल

$$E^{\circ}_{सेल} = \frac{0.039V}{n} \log Kc$$

या $$\log K_c = \frac{(E^{\circ}_{सेल}) (n)}{0.059 V} = \frac{(0.46 V). (2)}{0.059 V} = 15.6$$

इसलिए $$Ke = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]} = 4 \times 10^{15}$$

5.6 वैद्युत रासायनिक सेल और प्राप्यतम ऊर्जा

अभिक्रियाओं के लिए सेल विभव प्राप्यतम ऊर्जा से सम्बन्धित होता है। इसलिए, सेल विभव का मापन प्राप्यतम ऊर्जा में परिवर्तन प्राप्त करने का एक सुविधाजनक तरीका है तथा साम्य नियतांक भी ज्ञात किया जा सकता है। एक वैद्युत रासायनिक सेल में, निकाय बाह्य परिपथ के द्वारा वैद्युत ऊर्जा को स्थानांतरित करके कार्य करता है। वैद्युत रासायनिक सेल के उत्क्रमणीय कार्य के लिए, हमें समझना चाहिए कि सेल के क्रियान्वयन के दौरान विद्युत धारा की अत्यन्त ही सूक्ष्म मात्रा प्रवाहित की जाए। प्राप्यतम ऊर्जा में परिवर्तन, किए गए कार्य के लिए तुल्य के दौरान विद्युत धारा की अत्यन्त ही सूक्ष्म मात्रा प्रवाहित की जाए। प्राप्यतम ऊर्जा में परिवर्तन, ΔG किए गए कार्य के तुल्य होता है और हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta G = w_{\text{वैद्युत}}$$

यदि निकाय के प्राप्यतम ऊर्जा में परिवर्तन, ΔG ऋणात्मक हो, तो यह परिवेश पर वैद्युत कार्य करता है। यदि ΔG धनात्मक हो, तो यह परिवर्तन तभी हो सकता है, यदि केवल परिवेश निकाय पर वैद्युत कार्य करता है जैसा कि विद्युत अपघटन (electrolysis) में)।

यदि अभिक्रिया ऐसे सेल में हो जिसके इलेक्ट्रोड का विभवान्तर $E_{\text{सेल}}$ हो तथा जिसमें आवेश की मात्रा, nF का स्थानान्तरण हो, तो समस्त कार्य को $-nFE$ के द्वारा प्रकट किया जाता है, अर्थात्

$$\Delta G = -nFE_{\text{सेल}} \qquad ...(5.11)$$

जहाँ F फैराडे नियतांक है (एक मोल इलेक्ट्रानों पर आवेश) और अभिक्रिया में स्थानांतरित होने वाले इलेक्ट्रानों के मोल की संख्या है। सामान्य आधार पर सेल विभव की तुलना के लिए हम मानक सेल विभव, $E^{\circ}_{\text{सेल}}$ का प्रयोग करते हैं। प्राप्यतम ऊर्जा जो कि मानक सेल विभव से सम्बन्धित है, अभिक्रिया के लिए मानक प्राप्यतम ऊर्जा में परिवर्तन है और इसको ΔG° से प्रदर्शित किया जाता है। अर्थात $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{सेल}}$

मानक डेनियल सेल के लिए,

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{सेल}} = -(2 \text{ मोल})\ (96500\ C \cdot mol^{-1})\ (1.100\ V)$$ (कूलाम्ब × वोल्ट = जूल)

$$= -212,300\ C\ V$$

$$= -212,300 \text{ जूल} = -212.300\ kJ$$

इस प्रकार, अधिकतम कार्य 212.3 kJ है जिसको इस प्रकार के सेल के कार्य से प्राप्त कर सकते हैं। यदि हमें मानक प्राप्यतम ऊर्जा, का मान ΔG° ज्ञात हो, तो हम निम्न सम्बन्ध से नियतांक की गणना कर सकते हैं।

$$\Delta G^\circ = -RT\, ln\, K_c \quad ...(5.12)$$

यदि हम ΔG°, R और T के मानों को प्रतिस्थापित करें, तो साम्य नियतांक, Kc के मान की गणना कर सकते हैं। डेनियल सेल में $K_c = 2 \times 10^{37}$ है जिससे यह स्पष्ट होता है कि साम्य पर विलयन में Cu^{2+} की बहुत अल्प मात्रा वर्तमान है।

5.7 वैद्युत अपघटन (Electrolysis) और उत्पाद बनने की शर्तें

जब गलित वैद्युत अपघट्य में विद्युत प्रवाहित की जाती है तो सोडियम कैथोड पर निक्षेपित हो जाता है तथा क्लोरीन एनोड पर निकलती है। इसके विपरीत जब जलीय सोडियम क्लोराइड का विद्युत अपघटन किया जाता है तो एनोड पर तो क्लोरीन निकलती है, परन्तु कैथोड पर हम हाइड्रोजन प्राप्त करते हैं, सोडियम नहीं बनता है, जैसा कि गलित सोडियम क्लोराइड के वैद्युत अपघटन पर बनता है। परिणामी सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है।

$$2Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

$$2H_2O(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$$

परिणामी अभिक्रिया $2H_2O(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2OH^-(aq)$

जहाँ Na^+ अपचयित नहीं होता है। OH^- आयन के बनने से विलयन क्षारीय हो जाता है। व्यापारिक स्तर पर NaOH को इसी विधि से बनाया जाता है।

इस प्रकार हम पाते हैं कि जलीय विलयन में विद्युत अपघटन सरल नहीं होता है। विद्युत अपघट्य के साथ जल भी विद्युत अपघटन में भाग लेता है जो स्थिति पर निर्भर होते हुए अपचयित $[2\ H_2O\ (l) + 2e^- \longrightarrow H_2\ (g) + 2\ OH^-(aq)]$ अथवा आक्सीकृत $[2\ H_2O\ (l) \longrightarrow O_2\ (g) + 4\ H^+\ (aq) + 4\ e^-]$ होता है या हम जलीय विलयन के वैद्युत अपघटन के दौरान इलेक्ट्रोड विभव के आधार पर इलेक्ट्रोड पर बनने वाले उत्पाद की प्रागुक्ति कर सकते हैं ? उत्तर हाँ में मिलता है। सारणी 5.2 में दिए गए इलेक्ट्रोड विभव से हम ऐसा कर सकते हैं, यद्यपि इन प्रागुक्तियों के लिए कुछ सीमाएं हैं।

सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन में, सोडियम के मानक इलेक्ट्रोड विभव $Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na\ (s)$, – 2.71 V है जबकि जल के लिए, $2\ H_2O\ (l) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-$ (जलीय) के लिए –0.83 V

होता है और इसलिए जल आसानी से अपचयित हो जाता है। एनोड पर जल तथा Cl^- आयन के लगभग (जल का थोड़ा अधिक) सांद्रता के समान दशाओं में आक्सीकृत होने की समान स्थिति होती है।

$$\frac{1}{2}\, O_2\ (g) + 2\ H^+ \text{ जलीय} + 2\ e^- \longrightarrow H_2O\ (l);\ E^\circ = 1.23\ V$$

$$2\ Cl^- \text{ (जलीय)} + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^-;\ E^\circ = 1.36\ V$$

परन्तु, NaCl के सांद्र विलयन में क्लोराइड आयन के आक्सीकरण को वरीयता मिलती है। इस प्रकार हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि यदि विद्युत अपघट्य सेल में एक से अधिक पदार्थ हो तब जिनका अपचयन विभव अधिक होता है कैथोड पर वही पहले अपचयित होगा। Na^+, Ca^{2+} तथा Al^{3+} को उनके जलीय विलयन में अपचयित नहीं किया जा सकता, क्योंकि इनका अपचयन विभव जल के अपचयन विभव से कम होता है ऐसे में जल का अपचयन पहले होता है। लेकिन Cu^{2+}, Ag^+ जैसे आयन जिनका जल की तुलना में अपचयन विभव अधिक होता है तथा सारणी 5.2 में ये (जल के) नीचे आते हैं; आसानीपूर्वक अपचयित हो जाते है इसी प्रकार ऐसे पदार्थ जो $\frac{1}{2}$ O_2 (g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- $\longrightarrow$ H_2O (l) (E° = 1.23 V) अभिक्रिया से कम इलेक्ट्रोड विभव वाले होते हैं जल से पहले ही आक्सीकृत हो जाते हैं। उदाहरणार्थ, Br^-, Br_2 और I^-, I_2 में आक्सीकृत होते है, जबकि F^-, F_2 में आक्सीकृत नहीं होगा।

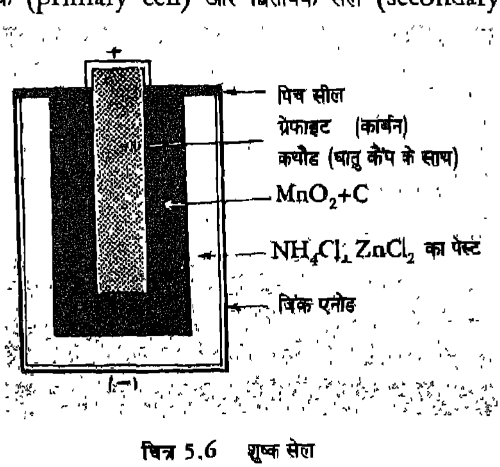
इलेक्ट्रोड विभव के आधार पर जलीय NaCl के विद्युत अपघटन में, जल को वरीयतापूर्वक आक्सीकृत होना चाहिए, लेकिन प्रयोग में हम क्लोरीन पाते हैं। यह अप्रत्याशित परिणाम* इस तथ्य के कारण होता है कि कभी-कभी वोल्टता की उच्च मात्रा विद्युत अपघटन के लिए आवश्यक होती है जिसका अध्ययन आप उच्चतर कक्षाओं में करेंगे।

5.8 कुछ व्यवसायिक बैटरियाँ

किसी भी बैटरी** या सेल जिनका हम वैद्युत उर्जा के स्रोत के रूप मे प्रयोग करते हैं, आधारभूत तौर पर वैद्युतरासायनिक सेल होते हैं जहाँ आक्सीकारक तथा अपचायक की उचित युक्ति का प्रयोग कर अभिक्रिया कराई जाती है। सिद्धान्ततः, किसी भी उपोपचय अभिक्रिया को वैद्युतरासायनिक सेल के आधार के रूप में प्रयोग कर सकते हैं लेकिन अधिकांश अभिक्रियाओं के प्रायोगिक बैटरियों के आधार के रूप में प्रयोग करने की सीमाएँ हैं। एक बैटरी को सामान्य रूप से हल्का तथा ठोस होना चाहिए और इसकी वोल्टता प्रयोग के दौरान बहुत अधिक परिवर्तित नहीं होनी चाहिए।

सेल दो मुख्य प्रकार के होते हैं, प्राथमिक (primary cell) और द्वितीयक सेल (secondary cell)। प्राथमिक सेल में, अभिक्रिया केवल एक बार होती है और एक निश्चित समय के बाद होती है। इसका फिर से प्रयोग नहीं किया जा सकता है। (उदाहरणार्थ शुष्क सेल, मर्करी, सेल) इसके विपरीत द्वितीयक सेलों को फिर से उसमें धारा प्रवाहित करके आवेशित किया जा सकता है जिससे उनको फिर प्रयोग में लाया जा सकता है (उदाहरणार्थ, सीसा संचायक सेल, निकल-कैडमियम संचायक सेल)।

प्राथमिक सेल : सबसे अधिक परिचित बैटरी, शुष्क सेल है जो लेक्लांशे सेल का ही एक संहत रूप है।वह सेल इसके आविष्कारक



चित्र 5.6 शुष्क सेल

* यह अप्रत्याशित परिणाम अधिवोल्टता (overvoltage) के कारण होता है।

** एकल सेल के संदर्भ में बैटरी पद पूर्णतः सही नहीं है दो या दो से अधिक वोल्टीय सेलों को श्रेणी क्रम में जुड़ने को बैटरी समझना अधिक उपयुक्त है।

लेक्लांशे के नाम पर है। इस सेल में एनोड जिंक का पात्र तथा कैथोड के रूप में ग्रेफाइट का छड़ जो MnO_2 पाउडर तथा कार्बन से घिरा होता है, का प्रयोग होता है। इलेक्ट्रोडों के बीच में NH_4Cl तथा $ZnCl_2$ का जलीय पेस्ट होता है। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएँ जटिल होती हैं, लेकिन उन्हें लगभग नीचे दिये गए ढंग से लिखा जा सकता है।

$$\text{एनोड, } Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$$

$$\text{कैथोड; } MnO_2 + NH_4^+ + e^- \longrightarrow MnO\ (OH) + NH_3$$

कैथोड अभिक्रियाओं में, मैंगनीज को + 4 आक्सीकरण अवस्था से + 3 अवस्था में अपचयित किया जाता है। अमोनिया गैस के रूप में निकलती हुई Zn^{2+} से संयुक्त होकर $Zn\ (NH_3)_4^{2+}$ आयन बनाती है। शुष्क सेल का जीवन अनश्चित नहीं होता क्योंकि अम्लीय NH_4Cl जिंक पात्र का अपक्षयन (Corrosion) करता है। अतः अपक्षयन तब भी होता है जब सेल प्रयोग में न लाया जाएँ। मर्करी सेल एक नए प्रकार का सेल है, जिसका उपयोग छोटे विद्युत परिपथों (जैसे श्रवण सहायक, घड़ियों तथा कैमरा) में किया जाता है। यहां जिंक/मर्करी अमलगम एनोड का कार्य करता है, HgO तथा कार्बन की छड़ कैथोड का कार्य करती है। सेल की अभिक्रिया नीचे दिये ढंग से होती है।

$$\text{एनोड : } Zn\ (\text{अमलगम}) + 2\ OH^- \longrightarrow ZnO\ (s) + H_2O + 2\ e^-$$

$$\text{कैथोड : } HgO\ (s) + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow Hg\ (l) + 2O\ H^-$$

$$\text{परिणामी अभिक्रिया : } Zn\ (\text{अमलगम}) + HgO\ (s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg\ (l)\ \text{अभिक्रिया}$$

क्योंकि नेट सेल अभिक्रिया में विलयन में कोई ऐसा आयन नहीं है जिसकी सांद्रता परिवर्तित होती हो, अतः ऐसे सेल अपने पूरे जीवन भर नियत विभव वाले होते हैं। सेल विभव लगभग 1.35 V होता है।

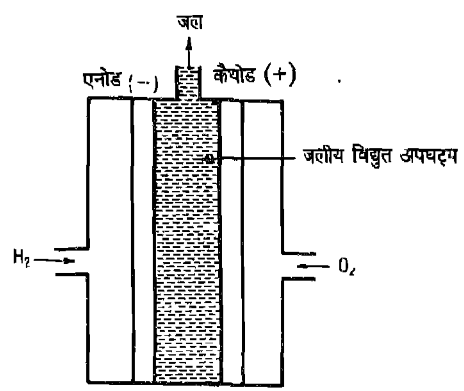
द्वितीयक सेल : अत्यधिक महत्वपूर्ण द्वितीयक सेल सीसा संचायक बैटरी है। इसमें सीसे का एनोड तथा सीसे के आक्साइड द्वारा संकुलित सीसा कैथोड का कार्य करती है। सल्फ्यूरिक अम्ल (द्रव्यमान के अनुसार 38%) विद्युत अपघट्य का कार्य करती है।

दूसरे प्रकार का द्वितीयक सेल निकेल-कैडमियम सेल है जिनका जीवन सीसा संचायक सेल से लम्बा होता है। हम यहां इन सेलों का विस्तारपूर्वक वर्णन नहीं कर सकेंगे।

5.8.1 ईंधन सेल (fuel cell)

ऐसी बैटरियों का निर्माण भी सम्भव है जिनमें अभिकारकों को इलेक्ट्रोडों पर लगातार भेजा जाए। ऐसे विद्युत सेल जो हाइड्रोजन, CO अथवा मेथेन के दहन से उत्पन्न ऊर्जा को वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करते है, ईंधन सेल कहलाते हैं। अत्यधिक सफल ईंधन सेल में हाइड्रोजन के साथ आक्सीजन की अभिक्रिया से जल बनने की प्रक्रिया का उपयोग होता है (चित्र 5.7)। ऐसे सेलों का उपयोग अपोलो स्पेस प्रोग्राम में वैद्युत शक्ति प्राप्त करने के लिए हुआ है। उत्पन्न जल वाष्प को संघनित करके अन्तरिक्ष यात्रियों के लिए पीने के जल में मिलाया जाता है।

इस सेल में (चित्र 5.7) हाइड्रोजन तथा आक्सीजन को एक छिद्रयुक्त कार्बन इलेक्ट्रोड के द्वारा बुलबुलों के



चित्र 5.7 शुष्क ईंधन सेल

रूप में सांद्र जलीय सोडियम हाइड्राक्साइड में प्रवाहित किया जाता है। इलेक्ट्रोडों में उत्प्रेरक समावेशित होते हैं। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएं निम्न प्रकार होती हैं।

$$\text{एनोड} \quad 2\,[H_2\,(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l) + 2\,e^-]$$

$$\text{कैथोड} \quad O_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-\,(aq)$$

$$\text{परिणामी अभिक्रिया}: 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)$$

ऐसे सेल लगातार तब तक कार्य करते रहते हैं जब तक कि अभिकारक पहुँचते रहें। क्योंकि ईंधन सेल ईंधन की ऊर्जा को सीधे विद्युत में परिवर्तित करते हैं, इसलिए हाइड्रोजन, कार्बन जैसे ईंधन अथवा नाभिकीय रिएक्टरों के प्रयोग द्वारा बडे पैमाने पर विद्युत बनाने की परम्परागत विधि से अधिक सक्षम होते हैं। यद्यपि हम सैद्धान्तिक तौर पर यह उम्मीद करते हैं कि ईंधन सेलों की दक्षता 100% होती है फिर भी, अभी तक केवल 60.70% दक्षता ही प्राप्त की जा सकी है। क्योंकि ईंधन सेल सक्षम होने के साथ प्रदूषण से रहित हैं, इसलिए अच्छे किस्म के व्यावहारिक तथा प्रायोगिक ईंधन सेलों के बनाने का प्रयास किया जा रहा है।

5.9 संक्षारण (Corrosion)

आधारभूत तौर पर अपक्षय वैद्युतरासायनिक अपघटन है। लोहे पर जंग लगना, चांदी का विकृतिकरण, ताँबे तथा कांसा पर दो कवच का विकास इत्यादि संक्षारण के उदाहरण हैं। अपक्षय से मकानों, पुलों, जहाजों तथा लोहे से बनी कई अनेक वस्तुओं की अधिक क्षति होती है इसके कारण हम प्रति वर्ष करोड़ों रुपया खर्च करते हैं।

संक्षारण में, धातु आक्सीजन को इलेक्ट्रान देकर स्वयं आक्सीकृत होता है तथा आक्साइड बनाता है। आयरन का अपक्षय (जिसको सामान्यतया रस्टिंग या जंग लगना कहते हैं) जल तथा वायु आक्सीजन की उपस्थिति में होता है। यद्यपि अपक्षय का रसायन जटिल है लेकिन यह ज्ञात है कि लोहे के एक बिंदु पर आक्सीकरण होता है तथा वह बिन्दु एनोड की भांति व्यवहार करता है।

$$\text{एनोड} \quad Fe\,(s) \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-; \; (E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44\ V)$$

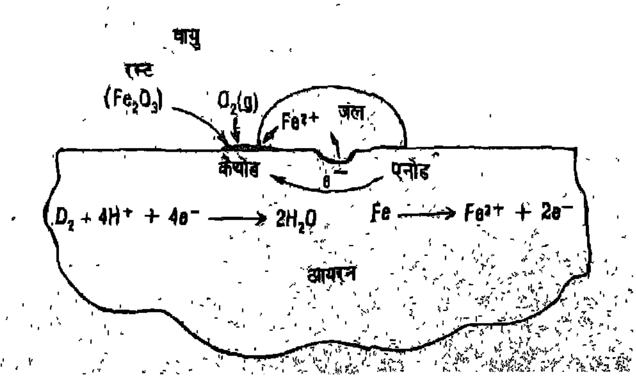
एनोड पर मुक्त इलेक्ट्रान धातु से होकर गति करते हैं और उसके दूसरे बिन्दु तक जाते हैं और H^+ आयनो की उपस्थिति आक्सीजन का अपचयन करती है। यह विश्वास किया जाता है कि H^+ आयन, CO_2 के पानी में घुलने से बने H_2CO_3 से प्राप्त होता है तथा वह बिन्दु कैथोड की तरह कार्य करता है :

$$\text{कैथोड}\; O_2\,(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O\,(l); \; (E^\circ = 1.23\ V)$$

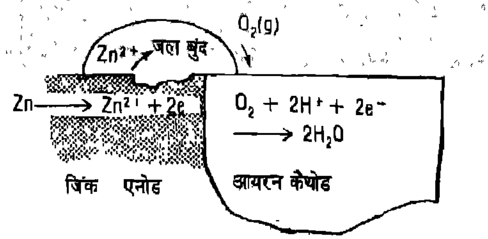
यहाँ Fe^{2+} आयन पानी से होकर आयरन के सतह पर पहुंचते हैं। (यदि उपस्थित पानी लवण युक्त हो तो यह इस प्रकार के सेलों में धारा को ले जाने में अधिक सहायता करते हैं और संक्षारण को बढ़ाते हैं। मिनिएचर सेल की कुल अभिक्रिया कैथोड तथा एनोड अभिक्रियाओं का योग होती है,

$$2\,Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H_2O\,(l); \; (E^\circ_{\text{सेल}} = 1.67V)$$

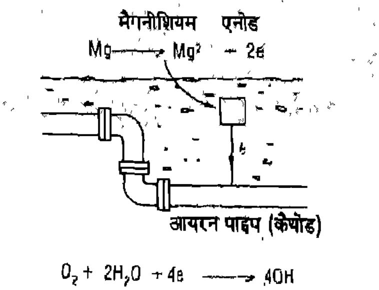
Fe^{2+} आयन आगे भी वायुमंडलीय आक्सीजन के द्वारा Fe^{3+} में आक्सीकृत होते हैं (जैसा कि Fe_2O_3 में) और हाइड्रेटेड आयरन (III) आक्साइड के रूप में रस्ट बनाते हैं जिसको $Fe_2O_3 \times H_2O$ से प्रदर्शित करते हैं। (चित्र 5.8)।



चित्र 5.8 आयरन में रस्टिंग (जल के सम्पर्क में आने पर आयरन एनोड बनाता है तथा वायु के सम्पर्क में आने पर कैथोड बनाता है। एनोड पर आयरन Fe^{2+} में आक्सीकृत हो जाता है तथा कैथोड पर आक्सीजन जल में अपचयित हो जाता है।



चित्र 5.9 गल्वनीकृत आयरन। गैल्वनीकरण से। जिंक के सम्पर्क में आने पर आयरन का कैथोडी प्रतिरक्षण गल्वनीकरण द्वारा होता है।



चित्र 5.10 जमीन में गड़े एक आयरन पाइप से किसी मैगनीशियम ब्लाक का कैथोडी प्रतिरक्षण

$$4\,Fe^{2+}(aq) + O_2\,(g) + 4\,H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3\,(s) + 8\,H^+$$

इस अभिक्रिया में उत्पन्न H^+ आयन आगे भी जंग बनने (rusting) में सहायता करते है।

आयरन में मौजूद अशुद्धियां अधिक संख्या में मिनिएचर सेलों का निर्माण करती (रस्टिंग को बढ़ाती) हैं। अत्यधिक शुद्ध आयरन में रस्टिंग तेजी से नहीं होता।

अपक्षय से बचाव (Prevention from Corrosion) : धातु का संक्षारण इसके (धातु) के सतह पर रक्षात्मक कवच जैसे ग्रीज, पेंट या धातु कवच बना कर बचाया जा सकता है आयरन में ऐसे कवच दो तरीकों से बनाए जा सकते हैं। (i) वैद्युत अपघटन (electrolysis) (Cr, Ni और Cd कवच) और (ii) गलित धातु (Zn तथा Sn कवच) में आयरन को डुबो कर। जिंक कवच का प्रयोग कर आयरन की रक्षा करने को गैल्वेनीकरण (galvanisation) कहते हैं।

आयरन के गैल्वेनीकरण मे, जिंक, आयरन की अपेक्षा अधिक सक्रिय होने से, एनोड का कार्य करता है तथा यह आक्सीकृत हो जाता है। ($E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = 0.76$ V एव $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = 0.44$ V) (चित्र 5.9)। यहाँ यह ध्यान देना महत्वपूर्ण है कि आयरन में तब भी (रस्टिंग) नहीं होता जबकि जिंक कवच को तोड़ दिया जाता है। ऐसा आयरन के ऊपर टिन के कवच में नहीं होता है। ($E^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14$ V)। परन्तु टिन तांबे की उसी प्रकार रक्षा करता है, जिस प्रकार जिंक आयरन की रक्षा करता है। (E° $Cu^{2+}/Cu = 0.34$ V)

अधिक सक्रिय धातुओं का आयरन के ऊपर कवच बनाने के अतिरिक्त ऐसी धातुओं का प्रयोग उत्सर्गी (sacrificial) एनोड के तौर पर किया जाता है। आयरन को अपक्षय से बचाने की इस विधि को कैथोडी सुरक्षा (Cathodic protection) कहते हैं इस विधि में अभिक्रिया करने वाले धातु (Zn अथवा Mg) के प्लेट को आयरन पाइप के साथ गाड़ दिया जाता है अथवा उसकी टंकी बनाकर तार के द्वारा जोड़ देते हैं। यहां आयरन कैथोड बन जाता है तथा अधिक अभिक्रिया करने वाली धातु एनोड हो जाती है (चित्र 5.10)। एनोड आयरन की रक्षा के लिए अभिक्रिया करने वाली धातु का प्रयोग करते हैं क्योंकि ये अभिक्रिया करने वाली धातुओं से तेजी से आक्सीकरण होती है। इसलिए समयानुसार इनको प्रतिस्थापित करना आसान है।

हाइड्रोजन ईंधन-ऊर्जा का एक स्वच्छ स्रोत

वैज्ञानिक इस निष्कर्ष पर पहुँचे हैं कि हमारी दैनिक ऊर्जा की माँग के लिए ऊर्जा का स्रोत हाइड्रोजन ऊर्जा है। जल वह मुख्य पदार्थ है जिसको भविष्य में हाइड्रोजन के स्रोत के रूप में समझा जाएगा।

हाइड्रोजन के दहन से अत्यधिक मात्रा में ऊर्जा मिलती है तथा उत्पाद के रूप में पानी बनता है इसलिए यह प्रदूषण रहित है। जल को हाइड्रोजन तथा आक्सीजन में विघटित करने के लिए सौर ऊर्जा का दक्ष प्रयोग किया जा रहा है।

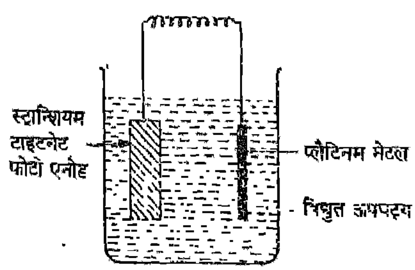
जल का प्रकाश वैद्युत अपघटन : यह पाया गया है कि जल H_2 तथा O_2 में तब टूटता है जब इसको प्रकाश के प्रति संवेदन शील अर्द्धचालक इलेक्ट्रोडों की उपस्थिति में विकिरण में छोड़ देते हैं। प्रकाश वैद्युत अपघटन सेल में जल, H_2 तथा O_2 में टूट जाता है। प्रकाश वैद्युत अपघटन सेल को दो तरीकों से बनाया जा सकता है।

i. एक अर्द्धचालक (n या p प्रकार) फोटोइलेक्ट्रोड तथा दूसरा मेटलकाउन्टर इलेक्ट्रोड के प्रयोग से। उदाहरणार्थ एक सेल में, एक अर्द्धचालक इलेक्ट्रोड TiO_2 प्रकार का जिसका n प्रकार का अर्द्धचालक जिसको $nTiO_2$ से प्रदर्शित किया जाता है तथा दूसरा प्लैटिनम काउण्टर इलेक्ट्रोड हो सकता है)।

ii. दोनों अर्द्धचालक फोटोइलेक्ट्रोडों के प्रयोग में एक इलेक्ट्रोड n तथा दूसरा p प्रकार का होता है। उदाहरणार्थ एक सेल में TiO_2 (n प्रकार) तथा GaP (p प्रकार) के फोटोइलेक्ट्रोड हो सकते हैं।

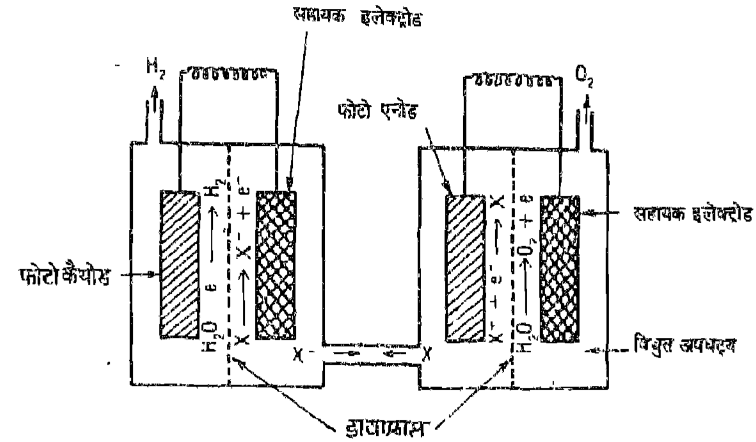
दोनों में, विद्युत अपघट्य के उपयुक्त जलीय विलयन का प्रयोग किया जाता है। सेल में, जल का आक्सीकरण एनोड पर होता है तथा उसका अपचयन कैथोड पर होता है। और आक्सीजन तथा हाइड्रोजन निकलती है।

पहले प्रकार के सेल में, यदि TiO_2 एक फोटोइलेक्ट्रोड (एनोड) तथा दूसरा इलेक्ट्रोड प्लैटिनम (कैथोड) हो तो, सामान्य सौर ऊर्जा के अतिरिक्त बाह्य वोल्टता देना आवश्यक हो जाता है। लेकिन यदि $SrTiO_3$ (स्ट्रांशियम-टाइटेनेट) का प्रयोग फोटो एनोड के रूप में हो तो बाह्य वोल्टेज की आवश्यकता नहीं होती है तथा वैद्युत अपघटन सौर ऊर्जा द्वारा किया जा सकता है। इस प्रकार का सेल चित्र 5.11 में प्रदर्शित किया गया है।



चित्र 5.11 प्रकाश की उपस्थिति में $SrTiO_3$ फोटोएनोड तथा प्लैटिनम फोटो कैथोड युक्त प्रकाश विद्युत अपघटनी सेल

दूसरे प्रकार के फोटोइलेक्ट्रिक सेल (p—n प्रकार का) में एक ही प्रकार के अर्द्धचालक के बने इलेक्ट्रोड उपयोग में आते हैं। इसमें एक p प्रकार का तथा दूसरा n प्रकार का होता है।



चित्र 5.12 द्विस्तरीय जल प्रकाश विद्युत अपघटन की योजना

ऐसा भी हो सकता है कि इलेक्ट्रोड दो भिन्न-भिन्न अर्द्धचालकों के बने (n और p) हों। NaOH और N_2SO_4 के जलीय विलयन में डुबोई हुई Mg^{2+} और Si^{4+} से मादित Fe_2O_3 के पैलेट का सेल इसका उदाहरण है। p – n सेल में दोनों इलेक्ट्रोड प्रदीप्त होती है इस प्रकार के सेल अधिक सूक्ष्म होते हैं और जल के अतिरिक्त अन्य अभिक्रियाओं में भी इस्तेमाल होते हैं।

जल का फोटो वैद्युत अपघटन सौर ऊर्जा के उपयोग की आकर्षक अभिक्रिया है परन्तु इसे क्षमतापूर्वक कर पाना अब तक सम्भव नहीं हुआ है। इधर कुछ वैज्ञानिकों ने इस दिशा में n–TiO_2 को अंशत: आक्सीजन रहित करके अथवा VO_2 के साथ मिश्रित करके प्रयोग करने में सफलता पाई है।

जल का फोटोरासायनिक विघटन : समांगी अथवा कोलाइडी विलयन में अभिक्रिया कराके सौर ऊर्जा का रासायनिक रूपान्तरण किया जा सकता है। जल का H_2 और O_2 मे फोटो रासायनिक विघटन एक दिलचस्प प्रक्रिया है।

$$H_2O\,(l) \longrightarrow H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}O_2\,(g);\ \Delta G^\circ_{298} = 238\ kJ\,mol^{-1}$$

इस अभिक्रिया में संवेदक की आवश्यकता पड़ती है। क्योंकि यह स्वयं विकिरण को शोषित नहीं कर सकती है। इस अभिक्रिया के लिए संक्रमण धातु के ऐसे जटिल यौगिक जो फोटोरिडाक्स गुण रखने हों, संवेदक के रूप में उपयोगी होते हैं। मुख्य समस्या यह है कि अधिकांश संक्रमण धातु के जटिल यौगिकों में प्रति शोषित फोटान के लिए एक ही इलेक्ट्रॉन अन्तर्निहित होता है जबकि जल-विघटन अभिक्रिया

$$H_2O\,(l) + 2e^- \longrightarrow 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$$

$$2\,H_2O\,(l) \longrightarrow 4\,H^+\,(aq) + O_2\,(ag) + 4e^-$$

बहुइलेक्ट्रॉन प्रक्रिया है। फलस्वरूप फोटो संवेदनशील ,जल-विघटन के लिए बहुइलेक्ट्रॉन परिवर्तन की आवयकता होती है। Ru $(bipy)_3^{2+}$ (रूथेनियम बाईपिरैडिल जटिल आयन) एक उत्तम संवेदक है और उत्तेजित अवस्था में अपचायक और आक्सीकारक दोनों ही तरह से क्रिया करता है। Ru $(bipy)_3^{2+}$ के अपचायिक बुझाव से एक शक्तिमान अपचायक, $Ru(bipy)_3^+$ उत्पन्न होता है तथा आक्सीकारक बुझाव से एक प्रबल आक्सीकारक, Ru $(bipy)_3^{3+}$ देता है।

अभ्यास

5.1 निम्न पदों की व्याख्या कीजिए :

(i) दुर्बल एवं प्रबल विद्युत अपघट्य

(ii) विशिष्ट, तुल्यांकी तथा मोलर चालकता

5.2 (i) मोलर चालकता किस प्रकार विद्युत अपघट्य के सांद्रता से सम्बंधित है ? दुर्बल तथा प्रबल विद्युत अपघट्यों की उनके चालकता के मानों के आधार पर व्याख्या कैसे करेंगे ?

(ii) 298 K पर 0.20 mol L^{-1} KCl विलयन की वैद्युत चालकता $2.48 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ हो तो इसके मोलर चालकता की गणना कीजिए।

5.3 (i) नीचे दिये गये प्रत्येक अपचयन के लिए कितने कूलाम की आवश्यकता है ?

(a) 1 mol Al^{3+} का Al में

(b) 1 mol Cu^{2+} का Cu में

(c) 1 mol MnO_4^- का Mn^{2+} में

(ii) निम्नलिखित आक्सीकरण के लिए कितने कूलाम की आवश्यकता है ?

(a) 1 mol H_2O का O_2 में

(b) 1 mol FeO का Fe_2O_3 में

5.4 कितने कूलाम की आवश्यकता है ?

(i) गलित $CaCl_2$ से 20.0 g Ca

(ii) गलित Al_2O_3 से 50.0 g Al

5.5 5 एम्पीयर की धारा प्लैटिनम इलेक्ट्रोडो के मध्य 30 मिनट तक प्रवाहित करके Ni $(NO_3)_2$ के विलयन का विद्युत अपघटन किया गया। Ni का कितना भार कैथोड पर बनेगा ?

5.6 तीन विद्युत अपघट्य सेलों, A, B तथा C जिनमें क्रमशः जिंक सल्फैट, सिल्वर नाइट्रेट तथा कापर सल्फेट हैं, को श्रेणी क्रम में जोड़ा जाता है। 1.50 एम्पीयर की स्थिर धारा को उनमें तब तक प्रवाहित किया गया जब तक कि 1.45 g सिल्वर सेल B के कैथोड पर निक्षेपित न हो जाए। धारा कितने समय तक प्रवाहित हुई। कापर तथा जिंक के कितने द्रव्यमान निक्षेपित होंगे ?

5.7 मानक इलेक्ट्रोड विभव का प्रयोग करते हुए निम्न के बीच होने वाली अभिक्रियाओं की प्रागुक्ति कीजिए।

(i) $Fe^{3+}_{(aq)}$ और I(aq)

(ii) $Ag^+_{(aq)}$ और Cu (s)

(iii) Fe^{3+}(aq) और Br (aq)
(iv) Ag (s) और Fe^{3+}(aq)
(v) Br_2 (aq) और Fe^{2+}(aq)

5.8 निम्नलिखित अवस्थाओं में प्राप्त प्रत्येक विद्युतअपघट्य उत्पाद की प्रागुक्ति कीजिए।
(i) $AgNO_3$ के जलीय विलयन का सिल्वर इलेक्ट्रोड के साथ
(ii) $AgNO_3$ के जलीय विलयन का निष्क्रिय इलेक्ट्रोड के साथ
(iii) H_2SO_4 का तनु जलीय विलयन
(iv) प्लेटिनम इलेक्ट्रोड का प्रयोग करके जलीय अम्लीकृत क्यूप्रिक क्लोराइड विलयन

5.9 (i) निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए जिसमें वे एक दूसरे को विस्थापित करते हों Al, Cu, Fe, Mg, Zn
(ii) धातुओं के उनके विलयनों में इलेक्ट्रोड विभव दिए गए हैं। धातुओं को इनके बढ़ते हुए अपचायक शक्ति के क्रम में व्यवस्थित कीजिए,
$K^+/K = 2.93$ V, $Ag^+/Ag = +0.80$ V, $Hg^+/Hg =$
0.79 V, $Mg^{2+}/Mg = -2.37$ V, $Cr^{3+}/Cr = -0.74$ V

5.10 उन विद्युत रासायनिक सेल को लिखिए जिनमें अभिक्रिया
$Zn(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$ होती है तथा निम्न को भी प्रदर्शित कीजिए
(i) कैथोड तथा एनोड अभिक्रिया
(ii) आयनों तथा इलेक्ट्रानों की गति
(iii) इलेक्ट्रोड अभिक्रिया

5.11 गैल्वैनी सेल में अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है।
(i) $2Cr(s) + 3Cd^{2+}(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Cd(s)$
(ii) $Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$
इन सेलों के मानक सेल विभव की गणना कीजिए।

5.12 25°C पर निम्नलिखित सेलों के नर्स्ट समीकरण तथा विद्युत वाहक बल लिखिए
(i) $Mg(s)/Mg^{2+}(0.001\ M) \| Cu^{2+}(0.0001\ M)/Cu(s)$
(ii) $Fe(s)/Fe^{2+}(0.001\ M) \| H^+(1\ M)/H_2(1\ atm)/Pt$
(iii) $Sn(s)/Sn^{2+}(0.050\ M) \| H^+(0.020\ M)/H_2(1\ atm)/Pt$
(iv) $Pt/Br_2(l)/Br^-(0.010M) \| H^+(0.030\ M)/H_2(1\ atm)/Pt$

5.13 जिंक/सिल्वर आक्साइड सेल का प्रयोग लवण सहायक यन्त्र तथा विद्युत घड़ियों में किया जाता है।

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-;\ E^\circ = -0.76$ V
$Ag_2O + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2Ag + OH^-;\ E^\circ = 0.344$ V
(i) आक्सीकृत तथा अपचयित स्पशीज कौन हैं।
(ii) सेल के E° तथा ΔG° को जूल में प्राप्त कीजिए।

5.14 (i) संक्षारण (corrosion) क्या है ? वे कौन से कारक हैं जो संक्षरण को प्रभावित करते हैं ?
(ii) CO_2 सर्वदा प्राकृतिक जल में पाया जाता है। आयरन पर इसके संक्षारण की व्याख्या कीजिए। (बढ़ाता है, रोकता है या कोई प्रभाव नहीं डालता है)।
(iii) लवणीय जल में आयरन की रस्टिंग साधारण जल की ओर तेज होती है। इसकी व्याख्या कीजिए।
(iv) रस्टिंग के कैथोडी रक्षा के लिए हम जिंक के स्थान पर एलुमिनियम का प्रयोग कर सकते हैं। इस पर टिप्पणी कीजिए।

एकक 6

रासायनिक बलगतिकी

(CHEMICAL KINETICS)

रसायन के मुख्य उद्देश्यों में से एक है
रासायनिक अभिक्रियाओं को समझना

उद्देश्य

इस एकक में, हम सीखेंगे

- रासायनिक अभिक्रिया की दर का अर्थ एवं इसको व्यक्त कैसे किया जाय;
- दर नियतांक का अर्थ;
- अभिक्रिया की दर की सांद्रता पर निर्भरता;
- दर के व्यंजक से रासायनिक अभिक्रिया की कोटि (order of reaction) ज्ञात करना;
- अभिक्रिया-दर की ताप पर निर्भरता;
- अभिक्रिया-दर की ताप पर निर्भरता से सक्रियण ऊर्जा को निर्धारित करना।

रासायनिक बलगतिकी रासायनिक अभिक्रियाओं के दर का अध्ययन है। आप ग्यारहवीं कक्षा में इस प्रकरण का अध्ययन कर चुके हैं जिसमें अभिक्रिया के दर तथा इसको प्रभावित करने वाले कारकों की व्याख्या की गई है। इस विषय के विस्तृत अध्ययन के पूर्व हम यहाँ पहले दिए गए विचारों का संक्षिप्त विवरण देते हैं।

6.1 अभिक्रिया-दर तथा इसकी विभिन्न कारकों पर निर्भरता

रासायनिक अभिक्रिया के दर को (अर्थात् वेग) को ठीक इसी प्रकार परिभाषित करते हैं जिस प्रकार हम कार अथवा दूसरे गतिमान पिंडों के वेग को पारिभाषित करते हैं। जैसा कि आप जानते हैं कि किसी पिंड के वेग को निम्न व्यंजक से प्रदर्शित करते हैं।

$$\text{वेग} = \frac{\text{तय की गई दूरी}}{\text{यात्रा के लिए आवश्यक समय}} = \frac{\text{स्थान में परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन के लिए आवश्यक समय}}$$

इसी प्रकार रासायनिक अभिक्रिया के दर को अभिकारक अथवा उत्पाद के सांद्रता में परिवर्तन से परिभाषित करते हैं यह परिवर्तन एक निश्चित समयान्तराल में होता है। इस प्रकार, चाल को सामान्यतया किलोमीटर प्रति घंटा ($km\ h^{-1}$) या मीटर प्रति सेकण्ड ($m\ s^{-1}$) में लिखते हैं। अभिक्रिया दर की इकाई समय की इकाई द्वारा सांद्रता की इकाई को विभाजित करने पर प्राप्त होती है। क्योंकि सांद्रता को साधारणतया मोल्स प्रति लिटर ($mol\ L^{-1}$) में मापा जाता है, इसलिए अभिक्रिया के दर को ($mol\ L^{-1}\ s^{-1}$) के रूप में विशिष्ट करते हैं (यदि समय को मिनट में व्यक्त किया जाए, तो दर की इकाई $mol\ L^{-1}\ min^{-1}$ होगी।)

अब हम एक विशिष्ट अभिक्रिया को लेते हैं जैसे गैसीय नाइट्रोजन पेंटाआक्साइड (N_2O_5) का अपघटन।

$$2\,N_2O_5\,(g) \longrightarrow 4\,NO_2\,(g) + O_2\,(g)$$

इस अभिक्रिया के दर को निश्चित समयान्तराल में O_2 की मोलर सांद्रता में बढ़ोतरी को मापकर निर्धारित किया जा सकता है। आप जानते हैं कि एक पदार्थ के मोलर सांद्रता को लिखकर प्रदर्शित किया जाता है। उदाहरणार्थ $[O_2]$, O_2 के मोलर सांद्रता को प्रदर्शित करता है। मान लें कि

$[O_2]_i$ प्रारम्भिक समय t_1 पर मोलर सांद्रता है

और $[O_2]_f$ अन्तिम समय t_2 पर मोलर सांद्रता है, तब मोलर सांद्रता में परिवर्तन = $[O_2]_f - [O_2]_i = \Delta\,[O_2]$

जहाँ हम संकेत 'Δ' का प्रयोग करते हैं उसका अर्थ परिवर्तन* होता है अब अभिक्रियाओं की दर को निम्न प्रकार लिख सकते हैं।

$$O_2 \text{ के बनने की गति} = \frac{\Delta\,[O_2]}{\Delta\,t}$$

---

*इस प्रकार, $\Delta[O_2]$ का अर्थ मोलर सांद्रता में परिवर्तन है तथा Δt का अर्थ समय में परिवर्तन है।

साथ ही, आक्सीजन के मोलर सांद्रता में बढ़ोत्तरी को मापने के अतिरिक्त हम समान रूप से नाइट्रोजन पेंटा आक्साइड के मोलर सांद्रता में कमी को भी माप सकते हैं। इस चयन के अनुसार अभिक्रिया की दर होगी :

$$N_2O_5 \text{ के अपघटन की दर} = -\frac{\Delta [N_2O_5]}{\Delta t}$$

यहाँ ऋणात्मक चिन्ह आ जाता है क्योंकि इसमें मोलर सांद्रता में परिवर्तन (अर्थात् $[N_2O_5]_{\text{अंतिम}} - [N_2O_5]_{\text{प्रारम्भिक}}$ का मान ऋणात्मक है एवं समय के साथ मोलर सांद्रता घटती है।

O_2 के बनने की दर N_2O_5 के अपघटन के दर से कैसे सम्बन्धित है ? इसका उत्तर देना आसान है। हम निम्न समीकरण से देखते हैं कि

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

N_2O_5 के दो मोल O_2 के एक मोल बनाने के लिए आवश्यक हैं। दूसरे शब्दों में, N_2O_5 के अपघटन की दर O_2 के बनने की दर का दुगुना है। यदि हम इन दो दर व्यंजकों को समान करके लिखना चाहें तो हमें N_2O_5 के अपघटन-दर को दो से विभाजित करना होगा इस प्रकार,

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

इस अभिक्रिया के दर को NO_2 के दर के पदों में भली प्रकार लिख सकते हैं। इस प्रकार का तर्क यह प्रदर्शित करता है कि

$$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$$

संक्षेप में,

1. अभिक्रिया के दर को व्यक्त करने के लिए सांद्रता में परिवर्तन को इसके लिए आवश्यक समय से विभाजित करते हैं।
2. किसी भी अभिकारक अथवा उत्पाद का उपयोग दर को विशिष्ट करने के लिए किया जा सकता है। क्योंकि समय के साथ अभिकारक घटते हैं। इसलिए Δ[अभिकारक] ऋणात्मक होता है जबकि Δ[उत्पाद] धनात्मक होता हैं।
3. संतुलित रासायनिक समीकरण में उपस्थित रससमीकरणमितीय गुणांक के द्वारा दर व्यंजक को विभाजित कर इसके लिए विभिन्न व्यंजक एक समान बनाए जा सकते हैं।

इस प्रकार उपरोक्त अभिक्रिया के लिए

$$\text{अभिक्रिया की गति} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$$

इस प्रकार, निम्न अभिक्रिया के लिए,

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

** ध्यान रखें कि संतुलित समीकरण में N_2O_5 का गुणांक 2 है।

$$\text{अभिक्रिया की दर} = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{[NH_3]}{\Delta t}$$

उदाहरण 6.1

यदि नाइट्रोजन डाइआक्साइड $[NO_2]$, फ्लुओरीन (F_2) के साथ नाइट्रिक फ्लोराइड (NO_2F) बनाने के लिए अभिक्रिया करता हो तो,

$$2NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2NO_2F(g)$$

इस अभिक्रिया के दर को (i) NO_2F के बनने की दर, (ii) NO_2 के लुप्त होने की दर (iii) F_2 के लुप्त होने की दर के पदों में लिखिए।

हल :

तीनों दरों के लिए व्यंजक निम्न हैं :

$$NO_2F \text{ के बनने की दर} = \frac{\Delta[NO_2F]}{\Delta t}$$

$$NO_2 \text{ के लुप्त होने की दर} = -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$$

$$F_2 \text{ के लुप्त होने की दर} = -\frac{\Delta[F_2]}{\Delta t}$$

प्रथम व्यजंक में धनात्मक चिन्ह यह प्रदर्शित करता है कि NO_2F की सांद्रता (अर्थात् उत्पाद की सांद्रता) समय के साथ बढ़ रही है जबकि दूसरों में ऋणात्मक चिन्ह यह प्रदर्शित करता है कि NO_2 तथा F_2 की सांद्रता (अर्थात् अभिकारक की सांद्रता) समय के समय घट रही है।
तीनों दरों को समीकरणों के रूप में लिखने के लिए प्रत्येक दर को संतुलित समीकरण के संगत पदार्थों के गुणांकों से विभाजित करते हैं :

$$\frac{1}{2}\frac{\Delta[NO_2F]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[F_2]}{\Delta t}$$

औसत दर (Average Rate) तथा तात्क्षणिक दर (Instantaneous Rate) : अब तक लिखे गए दर के व्यंजकों के समयान्तराल (Δt) के लिए औसत दर प्राप्त होते हैं। जैसे-जैसे Δt कम होता है, औसत दर तथाकथित तात्क्षणिक दर तक पहुंच जाते हैं। तात्क्षणिक दर को प्रदर्शित करने के लिए मानक कैलकुलस अंकन का प्रयोग करके, हम O_2 के बनने की दर को निम्न प्रकार लिखते हैं।

$$\text{औसत दर} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

तात्क्षणिक दर = (औसत दर) जैसे-जैसे Δt शून्य के नजदीक होता है

$$\text{तात्क्षणिक दर} = \left(\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}\right) \Delta t \to 0$$

$$= \frac{d[O_2]}{dt}$$

नाइट्रोजन पेंटाक्साइड के लिए (तात्क्षणिक) दर व्यंजक निम्न हैं

$$\text{दर} = \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{4}\frac{d[NO_2]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt}$$

अभिक्रिया के दर को प्रभावित करने वाले कारक : किसी विशिष्ट अभिक्रिया की दर निम्न कारकों पर निर्भर करती है :

(i) *अभिकारकों की सांद्रता* : सामान्यतया जब अभिकारक की सांद्रता बढ़ाई जाती है तो अभिक्रिया की दर बढ़ती है।

(ii) *अभिक्रिया का ताप* : एक अभिक्रियाएँ प्रायोगिक तौर पर उच्च ताप के साथ तीव्र हो जाती है।

(iii) *उत्प्रेरक की उपस्थिति* : जैसा कि आप जानते हैं कि उत्प्रेरक वे पदार्थ हैं जो अभिक्रिया में बिना उपयुक्त हुए अभिक्रिया की दर को बढ़ाते हैं।

(iv) *सतह का क्षेत्रफल (यदि अभिकारक अथवा उत्प्रेरक ठोस है)* : यदि अभिकारकों में से कोई एक ठोस हो, तो सतह का क्षेत्रफल बढ़ने से दर बढ़ती है। उसी प्रकार का व्यवहार ठोस उत्प्रेरकों के साथ भी पाया गया है।

इन सभी कारकों का गुणात्मक तथा सामान्य विवेचन ग्यारहवीं कक्षा में किया गया है। ऊपर के कथन के अनुसार अभिक्रिया के दर की प्रथम दो कारकों पर निर्भरता का यहा हम मात्रात्मक विवरण देंगे।

6.2 अभिक्रिया के दर की सांद्रता पर निर्भरता

यह बताया जा चुका है कि किसी अभिक्रिया की दर साद्रता पर निर्भर करती हैं। यहां हम नाइट्रोजन पराक्साइड के अपघटन पर फिर से विचार करते हैं।

$$2N_2O_5(g) \to 4NO_2(g) + O_2(g)$$

यह पाया गया है कि अभिक्रिया की दर नाइट्रोजन पेन्टाक्साइड की सांद्रता के समानुपाती होती है अर्थात्

$$\text{दर} = k[N_2O_5]$$

इसका अर्थ यह हुआ कि जब सांद्रता को दोगुना किया जाता है तब दर भी दुगुनी हो जाती है। अभिक्रिया की दर का अभिकारकों के सांद्रता से सम्बंध बताने वाले व्यंजक को दर का नियम (rate law) कहते हैं। आनुपातिकता नियतांक, k को दर नियतांक कहते हैं। k का मान अभिकारकों की सांद्रताओं पर निर्भर नहीं करता बल्कि यह ताप पर निर्भर करता है। स्थिर ताप पर, k अभिक्रिया का अभिलाक्षणिक नियतांक होता है। उदाहरणार्थ, नाइट्रोजन पेंटाक्साइड की अभिक्रिया में 308 K पर k का मान $1.4 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ होता है लेकिन यह $3.0 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ तक तब परिवर्तित होता है जब अभिक्रिया का ताप 318 K तक बढ़ाया जाता है। दर नियतांक का क्या महत्व है ? दिया गया उपरोक्त समीकरण यह प्रदर्शित करता है कि दर नियतांक k अभिक्रिया की दर के बराबर होता है जबकि

$$[N_2O_5] = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

इस प्रकार, दर नियतांक अभिक्रिया के नैज दर (intrinsic rate) का माप है। k का अधिक मान तीव्र अभिक्रिया को तथा k का कम मान धीमी अभिक्रिया को प्रदर्शित करता है।

6.2.1 अभिक्रिया की कोटि (Order of Reaction)

हमने नाइट्रोजन पेंटाक्साइड के अपघटन जैसी विशिष्ट अभिक्रिया का जिक्र दर के नियम तथा दर नियतांक को बताने के लिए किए हैं। अब हमें देखना चाहिए कि इन विचारों को कैसे किसी एच्छिक अभिक्रिया के लिए सर्वसाधारण रूप में लिखा जाए। एक सामान्य अभिक्रिया पर विचार करते हैं।

$$aA + bB + cC \longrightarrow \text{उत्पाद}$$

जहाँ A, B, C अभिकारक हैं तथा a, b, c रससमीकरणमीतिय गुणांक (stoichiometric coefficient) हैं। यह प्रायोगिक तौर पर प्रेक्षित किया गया है कि अधिकांश अभिक्रियाओं के लिए दर के नियम का रूप निम्न है।

$$\text{दर} = k[A]^p\,[B]^q\,[C]^r$$

जहाँ k दर नियतांक है तथा [A], [B], [C] अभिकारक A, B तथा C की मोलर सांद्रताएँ हैं। p, q, r को A, B तथा C के संदर्भ में अभिक्रिया की घातांक कोटि कहते हैं। योग p + q + r अभिक्रिया की कुल कोटि से जाना जाता है।

नाइट्रोजन पेंटाक्साइड अभिक्रिया के लिए, दर का नियम जैसा ऊपर दिया गया है, को निम्न प्रकार लिख सकते हैं

$$\text{दर} = k[N_2O_5]$$

यहाँ $[N_2O_5]$ का घात 1 है। इसलिए N_2O_5 के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि 1 है। फिर, क्योंकि केवल एक ही सांद्रता पद लिखा है, इसलिए कुल कोटि 1 है। अभिक्रिया की कोटि प्रत्येक रासायनिक अभिक्रिया का एक महत्त्वपूर्ण लक्षण हैं। इसके सम्बन्ध में निम्न बातें ध्यान देने योग्य हैं।

(i) विभिन्न अभिकारकों के संदर्भ में अभिक्रिया की कोटि को प्रायोगिक तौर पर दर के नियम को निर्धारित करके प्राप्त किया जाता है, इसको संतुलित रासायनिक समीकरण से व्युत्पन्न नहीं किया

जा सकता। विशिष्ट रूप मे कोटि (अर्थात दर के नियम में चरघातांकी) का रासायनिक समीकरण में रससमीकरणमीतिय गुणांक से कोई सम्बन्ध नहीं होता है। इस बात को उपरोक्त सर्वसाधारण समीकरण से स्पष्ट कर लेना चाहिए जहां a, b और c रससमीकरणमीतिय गुणांक हैं तथा p, q, r घात (अर्थात A, B, C के संदर्भ में कोटि) हैं।

(ii) अभिक्रिया की कोटि आमतौर पर पूर्णांक होती हैं। विशेष रूप से ये 1 अथवा 2 हो सकते हैं फिर भी सर्वदा ऐसा नहीं होता। कोटि शून्य अथवा अंश में भी हो सकते हैं; वे ऋणात्मक भी हो सकते हैं।

6.3 प्रायोगिक निर्धारण

अब हम कुछ प्रायोगिक विधियो का जिक्र करेंगे जिनका प्रयोग दर के नियम, दर नियतांक तथा अभिक्रिया के कोटि के निर्धारण के लिए किया जाता है।

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

किसी अभिक्रिया की दर का निर्धारण किसी एक अभिकारक की सांद्रता (अथवा उत्पाद की सांद्रता) को समय के फलन के रूप में मापकर करते हैं। साधारणतया जो किया जाता है वह यह है कि किसी ऐसे गुण को चुनते हैं जो अभिक्रिया में भाग लेने वाले किसी स्पीशीज से सम्बन्धित होता है और तब इस गुण में परिवर्तन को समय के फलन के रूप में मापते हैं। कई चयन अभ्यास में लाए जाते है। जैसे आयतन अथवा दाब मे परिवर्तन, तापीय अथवा वैद्युतीय चालकता में परिवर्तन, रंग में परिवर्तन, pH अथवा अपवर्तनांक में परिवर्तन, इत्यादि।
नाइट्रोजन पेंटाक्साइड के अपघटन अभिक्रिया पर विचार करते हैं।

अभिक्रिया के साथ बढ़ने वाले दाब को विभिन्न समयों पर मापना इसको समझने का आसान तरीका है। (जैसे : नाइट्रोजन पेंटाक्साइड जब नाइट्रोजन डाइक्साइड तथा आक्सीजन में परिवर्तित होती है, तो दाब को क्यों बढ़ना चाहिए* मापे गए मानों से यह सम्भव हैं कि, सबसे पहले N_2O_5 के आंशिक दाब की दर की गणना की जाए तथा तब N_2O_5 के मोल प्रति लिटर में सांद्रता की गणना की जा सकती है।उनको चित्र 6.1 में आरेखित किया गया हैं। विभिन्न संयुक्त बिन्दुओं पर अभिक्रिया (partial pressure) को चित्र 6.1 के वक्र स्पज्या के ढाल की गणना करके प्राप्त किया जा सकता है। सारणी 6.2 में ये आंकड़े अनुक्रमित किये गये हैं। N_2O_5 की दर तथा सांद्रता के मध्य क्या सम्बन्ध है ? चित्र 6.2 दो आरेखों को प्रदर्शित करता है जिसमें हमने (i) दर को $[N_2O_5]$ के विपरीत तथा (ii) दर को (सांद्रता)^2 के अर्थात् $[N_2O_5]^2$ के साथ अंकित किया है। पहले केस में प्राप्त ऋजु रेखा का अर्थ यह हुआ है कि

$$\text{दर} \propto [N_2O_5]$$

जिसका दूसरे शब्दों में यह अर्थ हुआ कि दर का नियम निम्न है—

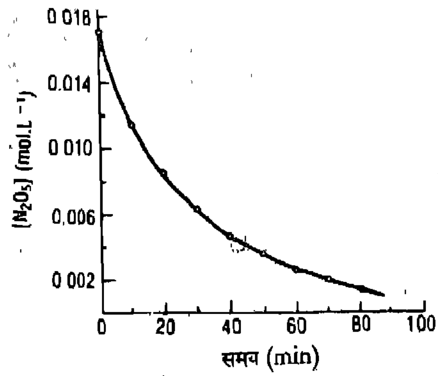
$$\text{दर} = k[N_2O_5]$$

*ग्यारहवीं कक्षा के पुस्तक का उदाहरण 11.1 सांद्रता का समय आरेख से दर प्राप्त करने की विधि की विस्तृत जानकारी देता है।

सारणी 6.1

$N_2O_5(g)$ के अपघटन की सांद्रता के समय का आँकडा

दर *(min)*	*$[N_2O_5]$ (mol L^{-1})*
0	1.72×10^{-2}
10	1.13×10^{-2}
20	0.84×10^{-2}
30	0.62×10^{-2}
40	0.46×10^{-2}
50	0.35×10^{-2}
60	0.26×10^{-2}
70	0.19×10^{-2}
80	0.14×10^{-2}



चित्र 6.1 समय के फलन के रूप में (N_2O_5) की सांद्रता

सारणी 6.2

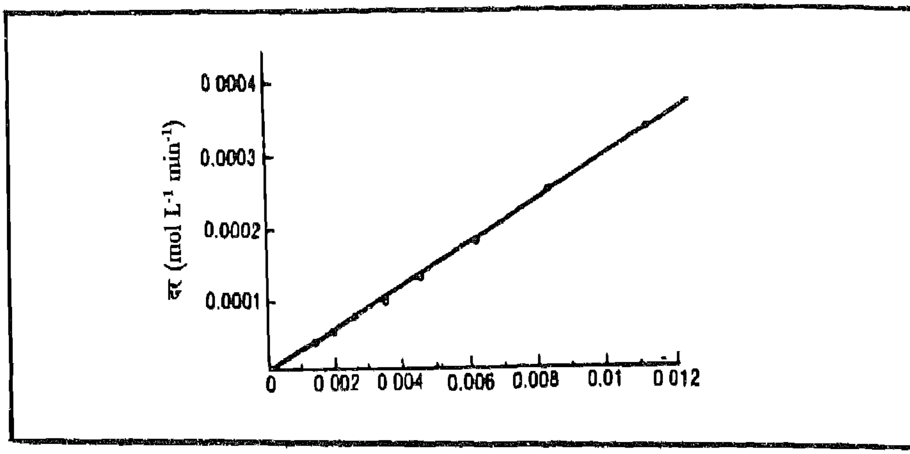
$N_2O_5(g)$ के अपघटन की दर का आँकडा

$[N_2O_5]$ (mol L^{-1})	*Rate (mol L^{-1} min^{-1})*
1.72×10^{-2}	
1.13×10^{-2}	34×10^{-5}
0.84×10^{-2}	25×10^{-5}
0.62×10^{-2}	18×10^{-5}
0.46×10^{-2}	13×10^{-5}
0.35×10^{-2}	10×10^{-5}
0.26×10^{-2}	8×10^{-5}
0.19×10^{-2}	6×10^{-5}
0.14×10^{-2}	4×10^{-5}

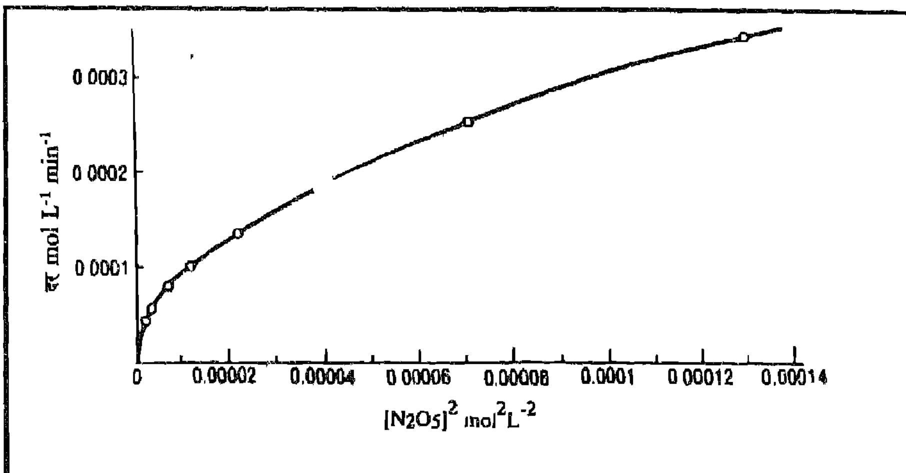
दर नियतांक k का निम्न मान है

$$k = \frac{\text{दर}}{[N_2O_5]} = 0.3 \times 10^{-3} \text{ मिनट}^{-1}$$

अन्तिम रूप से, $[N_2O_5]$ के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि 1 है क्योंकि $[N_2O_5]$ का दर के नियम में घात 1 है। दूसरे शब्दों में, N_2O_5 का अपघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।



चित्र 6.2 $[N_2O_5]^2$ के फलन के रूप में N_2O_5 के अपघटन की दर



चित्र 6.2 (a) $[N_2O_5]$ के फलन के रूप में N_2O_5 के अपघटन की दर

उपरोक्त गणना के कुछ लक्षणों पर ध्यान देना चाहिए। N_2O_5 का गुणांक संतुलित समीकरण में 2 है। यदि दर के नियम में $[N_2O_5]$ का घात वही था तो दर $[N_2O_5]^2$ के समानुपाती होता। फिर भी, चित्र 6.2 में दर का $[N_2O_5]^2$ के विपरीत आरेख ऋजु रेखा नहीं हैं। यह प्रदर्शित करता हैं कि दर के नियम का निम्न रूप नहीं होता हैं।

$$\text{दर} = k[N_2O_5]^2$$

अर्थात् अभिक्रिया द्वितीय कोटि की नहीं है। यह संतुलित समीकरण में गुणांक को भी प्रदर्शित करती हैं, तथा इससे यह भी ज्ञात होता है कि दर के नियम में घात प्रायः भिन्न होती हैं।

उदाहरण 6.2

कार्बन टेट्राक्लोराइड विलयन में N_2O_5 के अपघटन का अध्ययन किया गया है।

$$N_2O_5\ (\text{Solution}) \rightarrow 2NO_2\ (\text{Solution}) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

यह अभिक्रिया N_2O_5 के संदर्भ में, प्रथम कोटि की हैं। तथा प्रथम कोटि के दर नियतांक का मान $6.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ है। अभिक्रिया के दर की गणना कीजिए जबकि (अ) $[N_2O_5] = 1.25$ mol L^{-1} तथा (ब) $[N_2O_5]=0.25$ mol. L^{-1} है। $[N_2O_5]$ की कितनी सांद्रता 2.4×10^{-3} mol L^{-1} की दर देगी ?

हल

(अ) $\quad$ दर $= k[N_2O_5]$

$$= 6.2 \times 10^{-4} s^{-1} \times 1.25 \text{ mol } L^{-1}$$

$$= 7.75 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1} s^{-1}$$

(ब) $\quad$ दर $= 6.2 \times 10^{-4}\ s^{-1} \times 0.25$ mol L^{-1}

$$= 1.55 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1} s^{-1}$$

N_2O_5 की सांद्रता को 2.4×10^{-3} mol $L^{-1} s^{-1}$ दर पर प्राप्त करने के लिए हम ध्यान देते हैं कि

$$[N_2O_5] = \frac{\text{दर}}{k} = \frac{2.4 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1} s^{-1}}{6.2 \times 10^{-4} s^{-1}} = 3.8 \text{ mol } L^{-1}$$

6.3.1 प्रारम्भिक दर विधि

ऊपर दी गई विधि को तब लागू नहीं कर सकते हैं जब अभिक्रिया में एक से अधिक अभिकारक हों। इनके लिए एक साधारण विधि प्रारम्भिक दर विधि है। इस विधि में अभिक्रिया के प्रारम्भिक दर* के अर्थात अभिक्रिया के प्रारम्भ में दर को मापने की आवश्यकता होती है, जिससे सांद्रता परिवर्तित नहीं हुई हो। तब केवल एक ही अभिकारक की प्रारम्भिक सांद्रता परिवर्तित होती है तथा प्रारम्भिक दर को फिर से निर्धारित किया जाता हैं। प्राप्त आंकड़ों को इस विशिष्ट अभिकारक के संदर्भ में कोटि का पता चलता हैं प्रत्येक अभिकारक के लिए इस प्रक्रिया को तब तक दोहराते हैं जब तक कि दर के नियम के लिए व्यंजक पूरी तरह निर्धारित न हो जाएं जैसा कि उदाहरण 6.3 में दिया गया हैं।

---

* प्रारम्भिक दर $t = O$ पर समय के सापेक्ष सांद्रता के स्पर्श्या के ढाल के संगत है

उदाहरण 6.3

Cl_2 तथा NO के मध्य अभिक्रिया के लिए तीन बार प्रयोग किए गए :

$$Cl_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2NOCl(g)$$

दर के निम्न आकड़े प्राप्त हुए :

दौर	प्रारम्भिक सांद्रता (mol L^{-1}) Cl_2	[NO]	प्रारम्भिक दर (mol L^{-1} s^{-1})
1.	0.020	0.010	2.40×10^{-4}
2.	0.020	0.030	2.16×10^{-3}
3.	0.040	0.030	4.32×10^{-3}

तो (i) Cl_2 तथा NO के संदर्भ में कोटि (ii) दर नियम तथा (iv) दर नियतांक को निर्धारित कीजिए।

हल :

दर के नियम का सर्वसाधारण रूप है :

$$\text{दर} = k\,[Cl_2]^p\,[NO]^q$$

इसलिए, प्रारम्भिक दर के लिए व्यंजक हो जाता है

$$\text{प्रारम्भिक दर} = k\,[Cl_2]^p\,[NO]^q$$

यहाँ समस्या p, q तथा k के निर्धारण करने की है।

हम सर्वसाधारण दर समीकरण में दिए गए आकड़ों के मान को प्रतिस्थापित करते हैं।

$$(\text{दर})_{\text{दौर}_1} = 2.40 \times 10^{-4} = k\,[0.020]^p\,[0.010]^q$$

$$(\text{दर})_{\text{दौर}_2} = 2.16 \times 10^{-3} = k\,[0.020]^p\,[0.030]^q$$

$$(\text{दर})_{\text{दौर}_3} = 4.32 \times 10^{-3} = k\,[0.040]^p\,[0.030]^q$$

याद रखें कि Cl_2 की प्रारम्भिक सांद्रता दौर 1 तथा दौर 2 में स्थिर है। इसी प्रकार NO की प्रारम्भिक सांद्रता दौर 2 और दौर 3 के दौरान स्थिर है।

इसलिए

$$\frac{\text{दर}_{\text{दौर}_2}}{\text{दर}_{\text{दौर } 1}} = \frac{k[0.020)^p\ [0.030)^q}{k[0.020)^p\ [0.010)^q}$$

$$\frac{2.16 \times 10^{-3}}{2.40 \times 10^{-4}} = \frac{[0.030]^q}{[0.010)^q}$$

$$9^9 = 3^q$$

इसलिए, $q = 2$ अर्थात NO के सापेक्ष कोटि 2 है।

इसी प्रकार,

$$\frac{(\text{दर})_{\text{दौर } 3}}{(\text{दर})_{\text{दौर } 2}} \qquad \frac{k[0.040]^p\ [0.030]^q}{k[0.020]^p\ [0.030]^q}$$

$$\frac{4.32 \times 10^{-3}}{2.16 \times 10^{-3}} = \frac{[0.040]^p}{[0.020]^q} \text{ या } 2 = 2^p$$

इसलिए $p = 1$ अर्थात Cl_2 की सापेक्ष कोटि 1 है।

अभिक्रिया की दर के नियम में p तथा q के मानों को प्रतिस्थापित करके लिख सकते हैं।

$$\text{दर} = k[Cl_2]\ [NO]^2$$

पुर्नव्यवस्थापन पर हम पाते हैं ;

$$k = \frac{\text{दर}}{[Cl_2]\ [NO]^2}$$

k के मान को उपरोक्त व्यंजकों में किसी भी दौर के संगत आंकड़ों को प्रतिस्थापित करके हम प्राप्त कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, दौर 1 को लेने पर, हम पाते हैं :

$$k = \frac{2.40 \times 10^{-4}}{(0.020)\ (0.010)^2}$$

$$= 1.20 \times 10^2 \text{ mol}^{-2}\ L^2\ s^{-1}$$

प्रारम्भिक दर सांद्रता के समय के सापेक्ष आरेख में $t = 0$ पर टैन्जेन्ट के ढाल के संगत होता है।

6.3.2 समाकलित दर नियम विधि

कलन गणित की विधियों से दर के नियम के समाकलित रूप को जो पूर्व दिए जा चुके हैं दर के नियम के अवकलित रूप में परिवर्तित किया जा सकता है। बाद वाला रूप प्रायोगिक रूप से अधिक सुविधाजनक है। जैसा कि यह बताता है कि अभिकारकों की सांद्रताएं समय के साथ कैसे परिवर्तित होती हैं। प्रागुक्ति से प्राप्त परिवर्तन को प्रायोगिक रूप से प्राप्त आंकड़ों के साथ तुलना करने पर अभिक्रिया की कोटि तथा दर नियतांक प्राप्त हो सकते हैं। इसलिए अवकलित रूप से प्रत्येक समय पर सांद्रता प्राप्त होती हैं तथा इससे निम्न प्रकार के प्रश्नों के उत्तर भी मिल सकते हैं। 90% अभिक्रिया के पूर्ण होने में कितना समय लगेगा ? हम इस विधि को प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं पर लागू करके उसका विवेचन करेंगे।

यदि [A] अभिकारक A की सांद्रता है तथा k दर नियतांक हैं तो प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए हम पाते हैं :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 (A)$$

दर के नियम के इस रूप का जिक्र हम पहले कर चुके हैं तथा यह अवकलित रूप से जाना जाता हैं। व्यंजक को पुर्नव्यवस्थित करने पर

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k_1\, dt$$

तथा दोनों तरफ को अवकलित करने पर हम पाते हैं कि

$$-\ln[A] = k_1 t + \text{नियतांक}$$

जहाँ नियतांक को प्रारम्भिक दशाओं से निर्धारित किया जाता है। उदाहरणार्थ $[A_0]$, A की सांद्रता उस स्थिति में है जबकि $t = 0$ है (अर्थात $[A_0]$ अभिक्रिया के प्रारम्भ में A की सांद्रता है) तब

$$-\ln [A] = -\ln [A_0] \text{ जब } t = 0$$

इसलिए, नियतांक को निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है

$$-\ln[A_0] = 0 + \text{नियतांक}$$

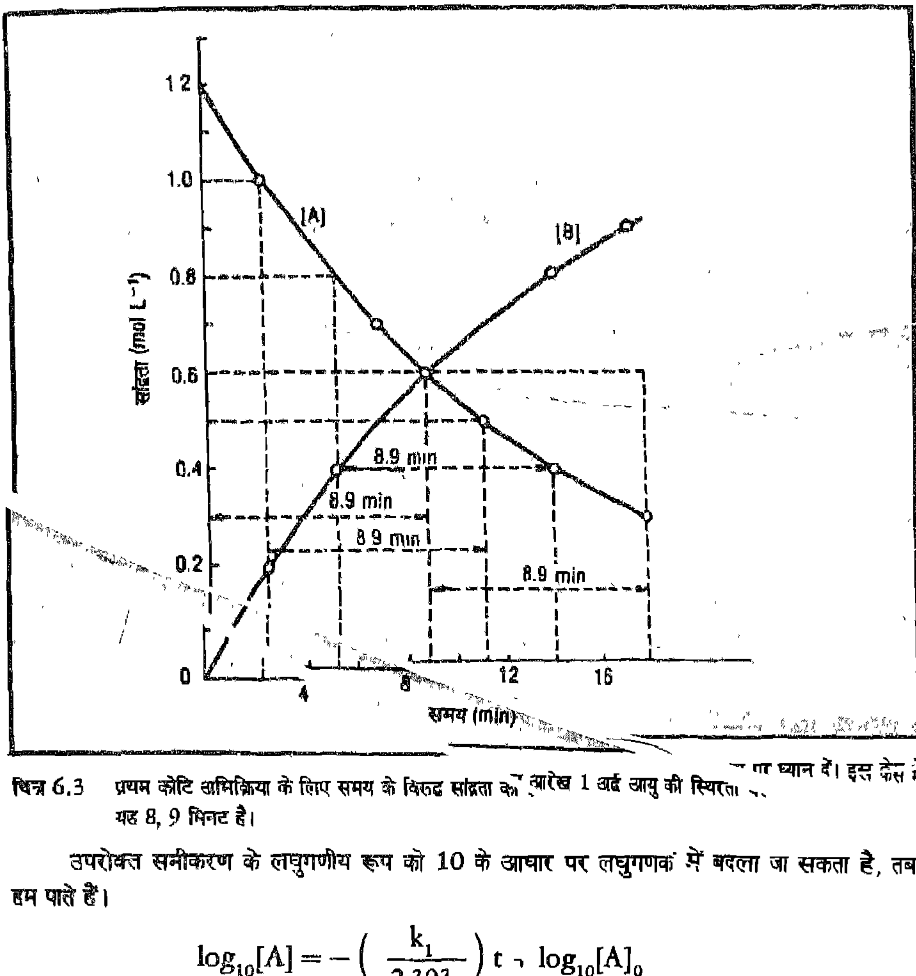
इस प्रकार समीकरण

$$-\ln[A] = k_1 t - \ln[A]_0$$ प्राप्त होता है।

$$\therefore \ln \frac{[A]}{[A]_0} = k_1 t$$

इस प्रकार प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए सांद्रता [A] का समय के साथ आरेख चित्र 6.3 में दिखाया* गया है।

* यदि अभिक्रिया A ——> B हो, तब $[B] = [A]_0 - [A] = [A_0] (1 - e^{-k_1 t})$ जिसका आरेख भी चित्र 6.3 में दिया गया है।



चित्र 6.3 प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए समय के विरुद्ध सांद्रता का आरेख 1 अर्द्ध आयु की स्थिरता ... पर ध्यान दें। इस केस में यह 8, 9 मिनट है।

उपरोक्त समीकरण के लघुगणीय रूप को 10 के आधार पर लघुगणक में बदला जा सकता है, तब हम पाते हैं।

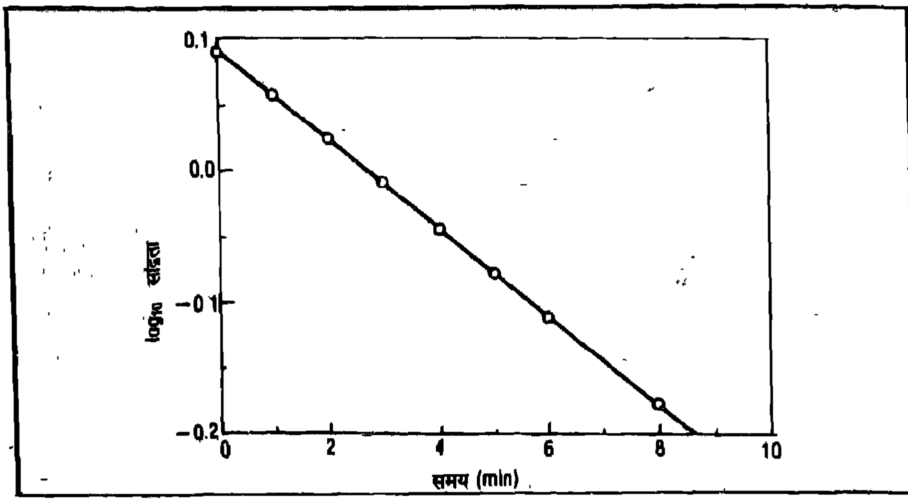
$$\log_{10}[A] = -\left(\frac{k_1}{2.303}\right) t + \log_{10}[A]_0$$

इस समीकरण का वही रूप होता है जैसा कि ऋजुरेखीय समीकरण का होता है जैसे

$$y = mx + c$$

जहां m ढाल है और C अन्त:खण्ड हैं। इससे यह प्राप्त होता है कि $\log_{10}[A]$ का t के विपरीत आरेख एक ऋजुरेखा होती है (चित्र 6.4) जिसका ढाल $-\dfrac{k_1}{2.303}$ होता हैं। इस प्रकार दर नियतांक k_1 की गणना की जा सकती है।

अभिक्रिया की अर्द्ध आयु : किसी अभिक्रिया के अर्द्ध पूर्णता की स्थिति तक पहुंचने का समय (अर्थात जब कि प्रारम्भिक पदार्थ का आधा भाग अभिकृत हो चुका होता है उस अभिक्रिया की अर्द्ध आयु कहलाता है। हम देखते हैं कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया की अर्द्ध आयु जिसको $t_{1/2}$ से प्रदर्शित करते हैं) की गणना कैसे की जाती है ?



चित्र 6.4 किसी प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए समय के विरुद्ध log 10 सांद्रता का आरेख log 10 प्रति मिनट सांद्रता

हम जानते हैं कि

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$$

जब, $[A] = \left(\frac{1}{2}\right)[A]_0$ तब $t = t_{1/2}$ (अर्द्ध आयु का अर्थ होता है)

इसलिए, $\ln\left\{\frac{[A]_0}{2}\right\} = \ln[A]_0 - k_1 t_{1/2}$

अथवा, $\ln\frac{1}{2} = -k_1\, t_{1/2}$

अथवा, $t_{1/2} = \ln 2_{k^1} = 0.693/k_1$

व्यंजक का सर्वसाधारण रूप होगा।

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

महत्वपूर्ण प्रेक्षण यह है कि अर्द्धआयु केवल दर नियतांक पर तो निर्भर करती है लेकिन प्रारम्भिक सांद्रता कुछ भी (कम अथवा ज्यादा) हो, अर्द्ध आयु, प्रारम्भिक सांद्रता के कम होने में लगे समय के मान के समान होती है। चित्र 6.3 प्रथम कोटि की अभिक्रिया में अर्द्ध आयु की स्थिरता को प्रदर्शित करता है।

प्रथम कोटि के उदाहरण : इस वर्णन से हम यह निष्कर्ष पाते हैं कि कुछ रासायनिक उदाहरण ऐसे हैं जो प्रथम कोटि के गतिकी का पालन करते हैं।

(i) विघटित होने वाले नाभिकों की संख्या उपस्थिति नाभिकों की संख्या के समानुपाती होती है। (रेडियोधर्मी क्षय)।

(ii) बैक्टिरिया के कल्चर की वृद्धि की दर जब तक कि पोषकों का अन्त न हो जाए।
(iii) आबादी में वृद्धि की दर यदि जन्म अथवा मृत्यु में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

उदाहरण 6.4

रेडियोधर्मी प्रतिदर्श की रेडियोधर्मिता गाइगर मूलर काउन्टर के द्वारा मापा जाता है। गाइगर मूलर काउन्टर का प्रयोग रेडियोधर्मी विघटन को यह जानने तथा गिनने में किया जाता है। यह प्रदर्शित कीजिए कि यह क्षय प्रथम कोटि के अनुकूल है। प्रथम अर्द्ध आयु की गणना कीजिए।

समय (घंटा)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00	12.00
धर्मिता (प्रति मिनट काउन्ट)	12323	11415	10562	9788	9050	8383	7765	6656	5707	4888

हल

यह सिद्ध करने के लिए कि प्रायोगिक आंकड़े प्रथम कोटि की दर नियम से सहमति व्यक्त करते हैं हम $\log_{10}$ काउन्ट का आरेख, समय के फलन के रूप में खींचते हैं।

समय घंटों में	$\log_{10}$ (प्रति मिनट काउन्ट)
0	4.091
1	4.057
2	4.024
3	3.991
4	3.957
5	3.923
6	3.890
8	3.823
10	3.756
12	3.689

चित्र 6.5 से रेखा का ढाल = $0.0335\ hr^{-1}$

प्रथम कोटि दर नियम के लिए ढाल = $-\dfrac{k}{2.303}$

इसलिए दर नियतांक $k = 2.303 \times 0.0335$

$= 0.0772\ hr^{-1}$

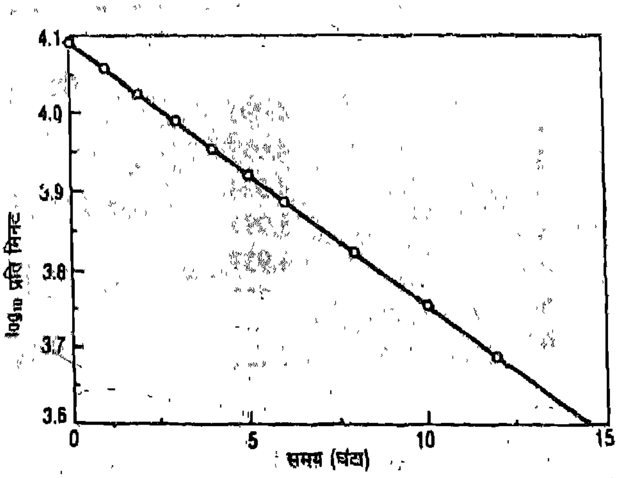
$$\text{अर्द्ध आयु} = \frac{0.693}{k} = 8.98\ hr$$

6.4 अभिक्रिया दर की ताप पर निर्भरता

रासायनिक अभिक्रिया की दर ताप बढ़ाने पर साधारणतया बढ़ती है। अधिकांश अभिक्रियाओं के लिए, 10 K ताप बढ़ने पर दर 2 गुना से अधिक बढ जाती हैं। औद्योगिक महत्व की कई अभिक्रियाओं जैसे हैबर विधि द्वारा अमोनिया का संश्लेषण उच्च ताप पर सम्पन्न किया जाता है। उच्च ताप, अभिक्रिया को त्वरित करता है।

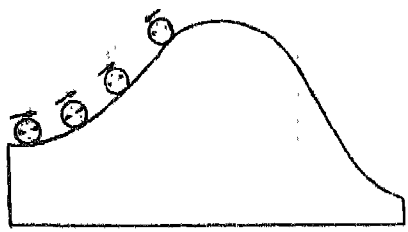
अभिक्रिया की दर क्यों ताप पर निर्भर करती है? इसकी सरल व्याख्या यह है कि अभिक्रिया होने के लिए अणु अवश्य संघट्ट करते हैं। फिर भी जैसा कि ग्यारहवीं कक्षा में बताया गया है कि अभिकारक अणुओं के मध्य प्रत्येक संघटट उत्पाद अणु नहीं बनाते हैं। यह सर्वप्रथम स्केडिश रसायनज्ञ सवान्ते आरहीनियस द्वारा कहा गया कि अभिकारक के वे अणु उत्पाद अणुओं के बनाने में प्रभावकारी होते हैं जिनकी संट्ट के समय ऊर्जा का मान कम से कम एक निश्चित न्यूनतम मान के बराबर हो। यह न्यूनतम ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा (activation energy) कहलाती है।

हम इस बात का निर्धारण कैसे करें कि होने वाले संघट्ट की ऊर्जा सक्रियण उर्जा से अधिक है। इसको गैसों के बल गतिकी सिद्धान्त के आधार पर प्रदर्शित किया जा सकता है कि संघटटों की वह संख्या जिनकी Ea से अधिक ऊर्जा होती है, $\exp\left(-E_a/RT\right)$ के समानुपाती होती है।



चित्र 6.5 · समय के विरुद्ध काउण्टों के लाग का आरेख ऋतु रेखा ग्राफ दर्शाता है कि रेडियोधर्मी क्षय प्रथम कोटि बल गतिकी के नियम का पालन करता है।

निम्न अनुरूपता सक्रियण ऊर्जा की धारणा को समझने में सहायक है। मृदा के एक टीले की कल्पना करें। (चित्र देखें) जिसके ऊपर कोई काँच की गोलियों को रोल कर रहा हो। यह स्पष्ट है कि यदि एक काँच की गोली को कम गति से ऊपर की ओर रोल किया जाए (अर्थात गोली की गतिज ऊर्जा कम हो), तो यह कुछ रास्ते तक ऊपर की ओर बढ़ेगी तथा फिर पीछे लुढ़क जाएगी। ऐसा क्यों होता है ? ऐसा इसलिए घटित होता है क्योंकि टीले का आकार स्थिर ऊर्जा सतह का आकार होता है। जैसे ही गोलियाँ टीले



के ऊपर चढ़ती हैं, यह अपनी गतिज ऊर्जा के स्थान पर स्थितिज ऊर्जा प्राप्त करती हैं। इसलिए, गोली का वेग घटने लगता है। इससे यह स्पष्ट होता है कि कुछ गतिज ऊर्जा के साथ गोली ऊपर की ओर तब तक चढ़ती रहेगी जब तक उसका वेग शून्य न हो जाए। यदि यह स्थिति गोली के रोधिका के ऊंचाई तक पहुँचने के पहले ही आ जाए तो वापस लुढ़क आएगी अन्यथा सबसे ऊँचाई तक जाएगी। दूसरे शब्दों में, गोली की प्रारम्भ में गतिज ऊर्जा पर्याप्त हो ताकि यह रोधिका को पार कर जाए। इसी तरीके से, यदि संघट्ट करने वाले अणुओं की ऊर्जा पर्याप्त हो ताकि वे सक्रियण ऊर्जा के अवरोध को पार कर जाए, तभी वे उत्पाद अणु बनाने के लिए अभिक्रिया करेंगे।

जहाँ Ea सक्रियण ऊर्जा है। इससे यह अर्थ निकलता है कि दर नियतांक k को $\exp(-E_a/RT)$ के समानुपाती होना चाहिए अर्थात्

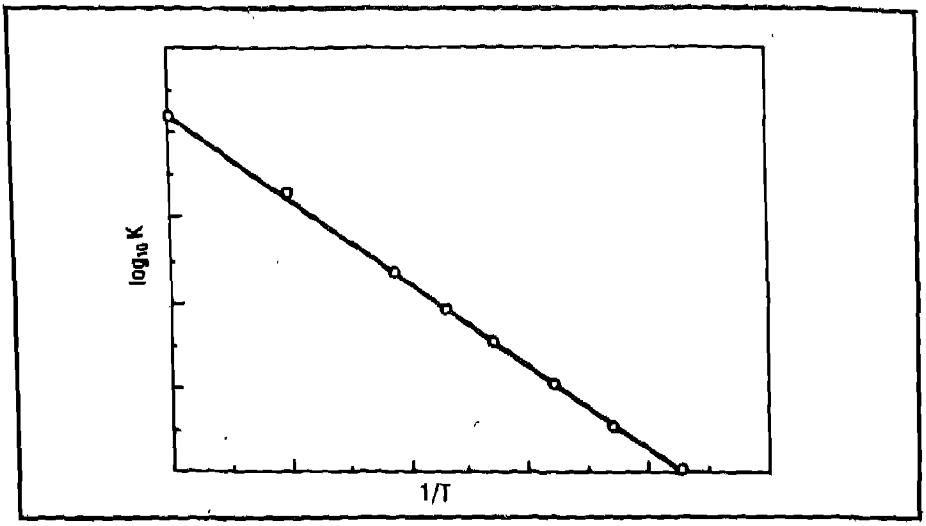
$$k \propto e^{-Ea/RT}$$

अथवा $$k = A\, e^{-E_a/RT}$$

जहाँ A अनुपातिकता स्थिरांक हैं। इस समीकरण को आरहीनियस के नियम से जाना जाता है। यह नाम स्वेडिश रसायनज्ञ आरहीनियस जिसने इसको सर्वप्रथम प्रस्तावित किया था, के सम्मान में दिया गया। समीकरण का दूसरा रूप जो कि गणनाओं के लिए उपयोगी है, दोनों तरफ का लघुगणक लेने पर प्राप्त कर सकते हैं।

$$2.303 \log_{10} k = 2.303 \log_{10} A - Ea/RT$$
$$\ln k = \ln A - {}^{Ea}/RT$$

$\log_{10} k$ का $\frac{1}{T}$ के विपरीत आरेख से एक ऋजु रेखा (चित्र 6.6) प्राप्त होती हैं। इस रेखा का ढाल $-\dfrac{Ea}{2.303\,R}$ के बराबर होता है।



चित्र 6.6 1/T के विरुद्ध log K का आलेख जहाँ T परम ताप है। ऋजुरेखा ग्राफ यह प्रदर्शित करता है कि अभिक्रिया आरेनियस समीकरण का पालन करती है। अभिक्रिया कि सक्रियण ऊर्जा की गणना ग्राफ के ढाल से की जा सकती है।

यदि k_1 तथा k_2, ताप T_1 तथा T_2 पर क्रमशः दर नियतांक हैं तब उपरोक्त समीकरण* को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं।

$$\log_{10}\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{-Ea}{2.303\,R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

उदाहरण 6.5

एथिल आयोडाइड के गैसीय अवस्था में अपघटन के प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए 600 K पर, दर नियतांक, $1.60 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ (700 K) तथा 700 K पर

$$C_2H_5I \longrightarrow C_2H_4 + HI$$

$6.36 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ है। इस अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा की गणना कीजिए।

हल

आरहीनियस समीकरण

$$k = A\exp\left(^{-Ea}/_{RT}\right)$$

* यह मान लिया गया है कि A तथा E_a ताप पर निर्भर भी करते हैं।

दो विभिन्न तापों T_1 तथा T_2 पर k की तुलना करने पर तथा यह मानते हुए कि Ea ताप के साथ परिवर्तित नहीं होता है हम पाते हैं

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left[\left(-\frac{Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\left[\left(-\frac{Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$\log_{10}\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{Ea}{R \times 2.303}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

k_1, k_2 तथा R ($8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$) के बराबर प्रतिस्थापित करने पर, हम पाते हैं कि

$$\log_{10}(6.36 \times 10^{-3}/1.60 \times 10^{-5} = -Ea/(8.314 \times 2.303) \times \left\{1/700 - 1/600\right\}$$

$$\log_{10}(3.98 \times 10^{2}) = Ea/(19.15)\ (42.00)$$

$$\therefore\ Ea = 2.60 \times 19.15 \times 4200\ J\ mol^{-1}$$
$$= 2.09 \times 10^{5}\ J\ mol^{-1}$$
$$= 209\ kJ\ mol^{-1}$$

6.5 प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएँ

हम प्रकाश संश्लेषण तथा दृष्टि में प्रकाश की भूमिका का सामान्य विवरण पहले ही दे चुके हैं। ये प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएँ के उदाहरण हैं जहां अणु के द्वारा प्रकाश के शोषण से उनकी ऊर्जा बढ़ती है। अतिरिक्त ऊर्जा या तो विशिष्ट अभिक्रिया के होने के लिए आवश्यक सक्रियण ऊर्जा देती है या अभिकारकों को उन उत्पादों में परिवर्तित करती हैं। जिनकी ऊर्जा प्रारम्भिक अभिकारकों की ऊर्जा से अधिक होती है। प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं में निम्न महत्वपूर्ण प्रेक्षण हैं।

(i) अभिकारकों द्वारा प्रकाश का शोषण होता है।

(ii) यदि रंगीन प्रकाश का प्रयोग किया जाए तो यह अभिक्रिया सभी रंगों द्वारा प्रारम्भ नहीं की जा सकती। आप जानते हैं कि लाल प्रकाश का फोटान नीले प्रकाश के फोटान की अपेक्षा कम ऊर्जा वाला होता है। प्राय: नीले प्रकाश से प्रारम्भ की जाने वाली अभिक्रियाएं लाल प्रकाश के द्वारा प्रारम्भ नहीं होती। अभिक्रियायें जो लाल प्रकाश द्वारा प्रारम्भ की जाती हैं वे प्राय: हरे, पीले, नीले तथा लाल प्रकाश द्वारा प्रारम्भ की जा सकती हैं सही माने में पूरा सत्य नहीं है क्योंकि निकाय केवल एक संकीर्ण परास के रंगों को ही अवशोषित कर सकते हैं।

(iii) कम तीव्रता के प्रकाश में अभिक्रिया की दर उसके तीव्रता पर निर्भर करती है।

(iv) कभी-कभी प्रकाश का अवशोषण करने वाले अणु अपने अतिरिक्त ऊर्जा को दूसरे उन अणुओं के पास स्थानांतरित कर सकते हैं जो कि अभिक्रिया करते हैं। इस अभिक्रिया को प्रकाश संग्राहीकरण (photo sensitisation) कहते हैं।

हाइड्रोजन तथा क्लोरीन के मिश्रण को सूर्य के प्रकाश में छोड़ देने पर विस्फोट के साथ अभिक्रिया करते हैं। क्रिया विधि निम्न प्रकार है

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{प्रकाश}} 2Cl \qquad (1)$$

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H \qquad (2)$$

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \qquad (3)$$

$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2 \qquad (4)$$

प्रथम चरण में क्लोरीन अणुओं द्वारा प्रकाश के अवशोषण से सक्रिय क्लोरीन परमाणु बनते हैं। क्लोरीन परमाणु चरण (3) में अभिक्रिया के दौरान पुन: प्राप्त हो जाते हैं अभिक्रियाओं के ऐसे क्रम जहां क सक्रिय स्पीशीज अधिक सक्रिय स्पीशीजों को बनाती है, *श्रृंखला अभिक्रिया (chain reaction)* कहते हैं। जैसा कि आप समझ सकते हैं कि एक बार प्रकाश के अवशोषण से प्रारम्भ में कुछ परमाणुओं के बन जाने पर, इनकी सांद्रता तीव्र गति से बढ़ जाती है। इस तरह सक्रिय स्पीशीजों के तीव्र गति से बनने से एक विस्फोटक स्थिति बन जाती है। गैसीय प्रावस्था में, कई प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं में श्रृंखला अभिक्रियाएं होती हैं।

हमारे दैनिक जीवन में प्रकाश रसायन महत्वपूर्ण भूमिका अदा करता है। प्रकाश संश्लेषण तथा दृष्टि दो अच्छे उदाहरण हैं। प्रकाश का प्रयोग कई कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण तथा बहुत कार्बनिक यौगिकों के निर्माण में होता हैं। बहुलीकरण अभिक्रियाओं में, प्रकाश प्राय: बहुलीकरण को प्रारम्भ करने के लिए उपयोग में आता है। प्रकाश का रंगीन कपड़ों पर हानिकारक प्रभाव अच्छी प्रकार ज्ञात है, आप प्राय: पाते हैं कि कपड़ों का रंग प्रकाश के पड़ने पर हल्का पड़ जाता है। प्रकाश रसायन फोटोग्राफी तथा आधुनिक प्रिंटिंग टेक्नालोजी में प्रयोग होने वाली प्रकाशीय प्रक्रियाओं का आधार स्तम्भ है। फोटोएचिंग का प्रयोग इलेक्ट्रानिक उद्योगों में होता हैं। यहां तक की एकीकृत परिपथ के निर्माण जो कि इलेक्ट्रानिकी में क्रान्तिकारी परिवर्तन ले आए हैं, में भी प्रकाशीय प्रक्रियाएं महत्वपूर्ण हैं।

तीव्र अभिक्रियाओं का अध्ययन

सान्द्रता में परिवर्तन के अध्ययन की अधिकांश विधियाँ तीव्र अभिक्रिया के अध्ययन के लिए बहुत ही धीमी हैं। यहाँ तक कि यदि परिवर्तन बहुत शीघ्रता से हो सके, तो तब अभिक्रिया का समारंभ जैसे विलयनों का सम्मिश्रण, बहुत ही शीघ्रता अर्थात् कम समय में होना चाहिए। पिछले कुछ दशकों में कई ऐसी प्रविधियों का विकास हुआ है जिनके द्वारा वैज्ञानिक 10^{-12} (1 पीको से. में घटित होने वाले रासायनिक घटनाओं का अध्ययन कर सकते हैं। लेजर-प्रकाश, जिसका स्पंद बहुत ही कम समय जैसे कि कुछ पीको सैकिंड के लिए होता है, के द्वारा, अभिक्रिया का समारंभन कर, अभिकारकों की सृष्टि की जाती है।

एक बार समारंभन के बाद, अभिक्रिया का अनुवर्तन प्रकाश-अवशोषण प्रकाश उत्सर्जन, चुम्बकीय गुणधर्म, विद्युत-चालन आदि जैसी कई प्रविधियों द्वारा किया जा सकता है। किसी विशिष्ट तरंग-दैर्ध्य पर अभिक्रिया सम्मिश्रण के रंग की तीव्रता में परिवर्तन का अनुवर्तन सांद्रता

में द्रुत परिवर्तन को मानीटर करने की एक बहुत ही शक्तिशाली प्रविधि है। इस प्रकार की स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी प्रणाली-द्वारा निम्न तीव्र-अपघटनाओं का स्थापन सम्भव है।

1. प्रकाश संश्लेषण में ऐसे कई रासायनिक चरण हैं जो हरित कण क्लोरोफिल द्वारा प्रकाश किरणों के शोषण से आरम्भ होते हैं। प्रथम चरण क्लोरोफिल की उत्तेजना, अर्थात् क्लोरोफिल का एक अणु लाल प्रकाश के एक फोटोन का शोषण करता है। प्रकाश शोषण के कुछ पिको सैकिंड के पश्चात् यह रासायनिक प्रक्रिया द्वारा जिसके अंतर्गत यह एक इलेक्ट्रॉन पास के अणु जिसको इलेक्ट्रॉनग्राही कहते हैं स्थानतरित करके अपनी अतिरिक्त ऊर्जा देता है। इलेक्ट्रॉनग्राही यह अतिरिक्त इलेक्ट्रोन किसी दूसरे अणु को जो इलेक्ट्रोनग्राही हो स्थानान्तरित करता है।

इन सभी इलेक्ट्रॉन के स्थानान्तरण होने वाली अभिक्रियाओं में ऊर्जा उत्पन्न होती है जो कि वातावरण में उपस्थित कार्बनडाइआक्साईड द्वारा ऊर्जा समृद्व अणुओं के संश्लेषण के लिए प्रयोग में आती है। सम्पूर्ण अभिक्रिया के कई चरण होते हैं और अनेक अभिलक्षणित भी किए गए हैं। कुछ चरण बहुत तीव्र हैं तथा दूसरे बहुत धीमें हैं।

क्लोरोफिल	फोटान	क्लोरोफिल*	(उत्तेजित अणु)
क्लोरोफिल*	$+A \longrightarrow$	क्लोरोफिल$^+$	$+ A^-$ (प्राथमिक घटना, कुछ ही पिको सैकण्ड में)

$A^- + B \longrightarrow A + B^-$ (150 पिको सैकंड के पश्चात्)

$B^- + C \longrightarrow B + C^-$ + ऊर्जा (कुछ मिली सैकंड के पश्चात्)

कई चरण पश्चात्

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

अन्तिम समीकरण कुल अभिक्रिया का सारांश है। यह ज्ञात है कि पादप कोशिका के एक तरफ अभिक्रियाओं के एक क्रम में शर्करा का संश्लेषण होता है तथा दूसरी तरफ पानी का आक्सीकरण आक्सीजन में होता है जहाँ भिन्न क्लोरोफिल अणु लाल प्रकाश के एक फोटोन का शोषण कर आवश्यक ऊर्जा देता है।

2. आँख के रेटिना में रेटीनल नामक एक प्रकाश संवेदनशील अणु होता है। यह अणु प्रकाश के एक फोटोन के शोषण के पश्चात् उत्तेजित अवस्था में आता है जिसमें ज्यामिति-समावयवता होती है तथा अतिरिक्त ऊर्जा (प्रकाश से प्राप्त) रासायनिक ऊर्जा के रूप में संचित करता है। यह घटना कुछ ही पिको सैकिण्डों में होती है। तत्पश्चात् बहुत ही कम समय में रेटिनल पुन: अपनी मौलिक अवस्था में परिवर्तित होता है और प्राप्त ऊर्जा मस्तिष्क को संवेदी संकेत (रासायनिक संकेत) भेजने के लिए उपयुक्त होती है जो कि आँख में रेटिनल द्वारा एक फोटोन के शोषण को अभिलेखित करती है। यह दृष्टि प्रक्रिया का प्रारम्भिक चरण है।

6.6 अभिक्रिया की क्रिया विधि

हम पहले ही बता चुके है कि प्रायोगिक तौर पर निर्धारित दर के व्यंजक की प्रागुक्ति अभिक्रिया के रासायनीकरण से नहीं की जा सकती है। उदाहरणार्थ निम्न अभिक्रिया में

$$NO_2 + CO(g) \longrightarrow CO_2 + NO(g)$$

500 K के नीचे दर का व्यंजक है

$$दर = -\frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO_2]^2$$

यहां आश्चर्यजनक तथ्य यह है कि दर का व्यंजक अभिकारक कार्बन मोनोआक्साइड की सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है। अनुमान से इस प्रकार का विचलन यह मानता है कि अभिक्रियाएं कई साधारण चरणों में होती हैं और ऐसे साधारण चरण *सामान्य प्रक्रियाएँ* हैं। सामान्य प्रक्रियाओं की श्रृंखला जिससे पूर्ण रससमीकरणमिती प्राप्त होती है, को अभिक्रिया की क्रियाविधि कहते हैं। यहां हमें पुन: ध्यान देना चाहिए कि जहां कक्षा XI में यह कहा गया है कि अभिक्रियाओं की श्रृंखला जिस से अभिकारकों से उत्पाद बनते हैं, में सबसे धीमा चरण दर को निर्धारित करने वाला चरण होता है। इस प्रकार हमें अनुमान लगाना चाहिए कि वर्तमान में दर को निर्धारित करने वाला चरण दो NO_2 अणुओं के मध्य की अभिक्रिया है। प्रस्तावित क्रियाविधि दो चरणों वाली होती है।

$$NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3 \qquad \text{(चरण 1) धीमी}$$

$$NO_3 + CO \longrightarrow CO_2 + NO_2 \qquad \text{(चरण 2) तीव्र}$$

दोनों चरणों का योग अभिक्रिया के रससमीकरणमिती से संतुष्ट है तथा सबसे धीमे चरण वाले दर व्यंजक को निश्चित करता है। यहां ध्यान देने योग्य बात यह है कि जब हम सबसे धीमे चरण की बात करें तो अन्य दूसरे चरण, धीमी गति से होने वाले चरण की अपेक्षा तीव्र होने चाहिए। CO की सांद्रता दर के व्यंजक में नहीं है क्योंकि जैसे ही NO_3 बनती है CO से अभिक्रिया हो जाती है। NO_3 (मध्यवर्ती) के बनने की साधारण प्रक्रिया अभिक्रिया की दर को निधारित करती है। ऐसी क्रिया विधि की स्वीकृति के लिए अतिरिक्त प्रमाण देना पड़ेगा उदाहरणार्थ इस अभिक्रिया में NO_3 के बनने का प्रमाणित होना।

यदि हम एक अभिक्रिया की सभी आवश्यक प्रक्रियाओं को पहचान चुके हैं तो प्रत्येक आवश्यक प्रक्रिया की दर उस प्रक्रिया के लिए इस समीकरणमीतिय प्रायुक्तियों का पालन करेंगे। ऐसी आवश्यक प्रक्रियाओं में एक या दो या कभी-कभी तीन आण्विक स्पीशीज हो सकते हैं। परन्तु ये कभी भी तीन से अधिक नहीं हो सकते। इसका कारण बहुत आसान है। तीन आण्विक स्पीशीज के एक साथ होने की सम्भावना बहुत ही कम होती है।

अभिक्रिया की क्रियाविधि के निर्धारण की प्रक्रिया कठिन हो सकती है। प्रायोगिक रूप से निर्धारित दर व्यंजक की व्याख्या समान रूप से अच्छी तरह एक से अधिक आवश्यक चरणों द्वारा हो सकती है। वैज्ञानिकों के कल्पना की बडी भूमिका केवल अभिक्रिया विधि को प्रस्तावित करने में ही नहीं बल्कि किसी प्रस्ताव के प्रमाण के लिए अतिरिक्त प्रयोग करने अथवा विभिन्न क्रिया विधियों में से सही को चुनने में भी हैं।

अभ्यास

6.1 निम्न अभिक्रियाओं के लिए प्रत्येक अभिकारक के संदर्भ में कोटि तथा कुल कोटि बताइए।

(i) $3\,NO\,(g) \longrightarrow N_2O(g) + NO_2\,(g)$

दर $= k\,[NO]^2$

(ii) $H_2O_2 + 3\,I^- + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,H_2O + I_3^-$ (aq)
दर = $k\,[H_2O_2]\,[I^-]$

(iii) $CH_3CHO\,(g) \longrightarrow CH_4\,(g) + CO\,(g)$
दर = $k\,[CH_3CHO]^{3/2}$

(iv.) $CHCl_3\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow CCl_4\,(g) + HCl\,(g)$
दर = $k\,[CHCl_3]\,[Cl_2]^{1/2}$

(v) $C_2H_5Cl\,(g) \longrightarrow C_2H_4\,(g) + H\,Cl\,(g)$
दर = $k\,[C_2H_5Cl]$

प्रत्येक में दर नियंताक की सीमा क्या है ?

6.2 निम्न अभिक्रिया के लिए, दर नियम को निम्न प्रकार निर्धारित किया है ?
दर = $k\,[A]\,[B]^2$, $k = 2.0 \times 10^{-6}\ mol^{-2}\,L^2\,s^{-1}$]

$2\,A + B + C \longrightarrow A_2\,B + C$

इस अभिक्रिया के लिए, अभिक्रिया की प्रारम्भिक दर निर्धारित कीजिए। जबकि $[A] = 0.1\ mol\ L^{-1}$; $[B] = 0.2\ mol\ L^{-1}$; $[C] = 0.8\ mol\ L^{-1}$। जब $0.04\ mol\ L^{-1}$ A अभिकृत हो चुका हो तब दर निर्धारित कीजिए।

6.3 निम्न अभिक्रिया के लिए
$3\,H_2\,(g) + N_2\,(g) \longrightarrow 2\,NH_3\,(g)$

अभिक्रिया की दर को $= -\dfrac{d\,[H_2]}{dt}\ ;\ -\dfrac{d\,[N_2]}{dt}$

तथा $\dfrac{d\,[NH_3]}{dt}$ के पदों में बताइए।

6.4 एसिटल्डहाइड का गैसीय प्रावस्था में अपघटन
$CH_3CHO\,(g) \longrightarrow CH_4\,(g) + CO\,(g)$
68.0 K पर निम्न दर व्यंजक का पालन करता है।

$$\text{दर} = -\frac{d\,[CH_3\,CHO]}{dt} = k\,[CH_3CHO]^{3/2}$$

यदि अपघटन के दर को एसिटल्डहाइड के आंशिक दाब के माप द्वारा निकाला गया हो, तो हम दर को निम्न प्रकार लिख सकते हैं।

$$-dP_{CH_3\,CHO}/dt = k\,[P_{CH_3\,CHO}]^{3/2}$$

यदि दाब को एटमोस्फियर तथा समय को मिनट में मापा जाए तो

(i) अभिक्रिया के दर की इकाई क्या है ?
(ii) दर नियंताक k की इकाई क्या है ?

6.5 303 K पर निम्न अभिक्रिया के लिए निम्न आंकड़े प्राप्त किए गए हैं :
$2\,A + B \longrightarrow C + D$

प्रयोग	[A] mol L^{-1}	[B] mol L^{-1}	D के बनने की प्रारम्भिक दर
I	0.1	0.1	$6.0 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$
II	0.3	0.2	$7.2 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$
III	0.3	0.4	$2.88 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$
IV	0.4	0.1	$2.4 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$

दर का नियम क्या है ? प्रत्येक अभिकारक के संदर्भ में कोटि तथा कुल कोटि का मान क्या हैं ? दर नियतांक की इकाई क्या है ?

6.6 निम्न सारणी में यौगिक [A] का [B] के साथ अभिक्रिया जो कि A के संदर्भ में प्रथम कोटि की तथा B के संदर्भ में शून्य कोटि की है, दिखाई गई है। सारणी में रिक्त स्थानों को भरिये।

प्रयोग	[A] $mol\ L^{-1}$	[B] $mol\ L^{-1}$	प्रारम्भिक दर
I	0.1	0.1	$2.0 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$
II	—	0.2	$4.0 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$
III	0.4	0.4	—
IV	—	0.2	$2.0 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$

6.7 प्रथम कोटि की अभिक्रिया की अर्द्धआयु की गणना कीजिए जिसके लिए विशिष्ट दर नियतांक (a) $200\ s^{+1}$ (b) $2\ min^{-1}$ (c) $5\ year^{-1}$ है।

6.8 1988 में भारत की जनसंख्या 800 मिलियन थी। 2000 तथा 2100 में आबादी क्या होगी यदि वर्तमान वृद्धि दर जिसका मान 25 प्रति हजार प्रति वर्ष है, में कोई परिवर्तन नहीं हो रहा हो ?

6.9 गैसीय प्रावस्था में 318 K पर नाइट्रोजन पेंटाक्साइड के अपघटन के प्रायोगिक आंकड़े निम्न प्रकार हैं।

$$2\ N_2O_5\ (g) \longrightarrow 4\ NO_2\ (g) + O_2\ (g)$$

समय (सेकण्ड)	$(N_2O_5)\ mol\ L^{-1}$
0	1.63×10^{-2}
400	1.36×10^{-2}
800	1.14×10^{-2}
1200	0.93×10^{-2}
1600	0.78×10^{-2}
2000	0.64×10^{-2}
2400	0.53×10^{-2}
2800	0.43×10^{-2}
3200	0.35×10^{-2}
3600	0.29×10^{-2}

(a) N_2O_5 का समय के सापेक्ष आरेख बनाइए।
(b) N_2O_5 के $1.63 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ से सांद्रता को आधे तक परिवर्तित होने में लगे समय को प्राप्त कीजिए।
(c) $\log_{10} [N_2O_5]$ का समय के सापेक्ष आरेख बनाइए।
(d) दर नियम क्या है ?
(e) दर नियतांक k क्या है (c में रेखा के ढाल से इसकी गणना कीजिए।)
(f) k से अर्द्धआयु की गणना कीजिए और इसका उत्तर b से सत्यापित कीजिए।

6.10 A के संदर्भ में प्रथम कोटि की अभिक्रिया का दर नियतांक 6 प्रतिमिनट$^{-1}$ है। यदि हम $[A] = 0.5\ mol\ L^{-1}$ से प्रारम्भ करते है तो [A] का मान $0.5\ mol\ L^{-1}$ कब होगा ?

6.11 यदि प्रथम कोटि की अभिक्रिया की अर्द्धआयु 2 मिनट हो तो [A] को अपने प्रारम्भिक सांद्रता के 25% होने में कितना समय लगेगा। 10% होने में कितना समय लगेगा ?

6.12 यदि किसी अभिक्रिया के लिए 700 K पर दर नियतांक का मान $2\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ हो तथा यही मान 800 K पर $32\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ हो तो संक्रियण ऊर्जा का मान क्या है ?

6.13 ताप के साथ जुगुनू में फ्लैश की परिवर्तन संख्या निम्न प्रकार है

t°C	प्रति मिनट फ्लैशो की संख्या
25	7
28	10

32	20
35	31
38	47
42	82
44	108

फ्लैश उत्पन्न करने वाले रासायनिक अभिक्रिया के संक्रियण ऊर्जा को निर्धारित कीजिए।

6.14 एक अभिक्रिया की दर 293 K से 313 K तक ताप में परिवर्तन पर चौगुना हो जाती हो, तो ऐसी अभिक्रिया के संक्रियण उर्जा की गणना कीजिए।

6.15 विभिन्न ताप पर N_2O_5 के अपघटन के लिए दर नियतांक निम्न हैं

t° C	दर नियतांक(s^{-1})
0	7.87×10^{-7}
20	1.70×10^{-5}
40	2.57×10^{-4}
60	1.78×10^{-3}
80	2.14×10^{-2}

$\log_{10}$ k तथा $\frac{1}{T}$ के बीच आरेख खींचिए तथा संक्रियण उर्जा की गणना कीजिए। इस बात की प्रागुक्ति कीजिए कि 303 K, 323 K तथा 343 K पर अभिक्रिया की दर क्या होगी।

6.16 नाइट्रिक आक्साइड, 2 NO आक्सीजन के साथ अभिक्रिया करके नाइट्रोजन डाइआक्साइड बनाता है।

$$2\,NO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,NO_2\,(g)$$

प्रागुक्त दर का नियम क्या है यदि क्रिया विधि निम्न है

$$NO + O_2 \xrightleftharpoons{k} NO_3 \text{ (तीव्र)}$$

$$NO_3 + NO \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_2 \text{ (धीमी)}$$

एकक 7

क्रियात्मक समूह पर आधारित कार्बनिक रसायन–I

(ORGANIC CHEMISTRY BASED ON FUNCTIONAL GROUP-I)

(हैलोऐल्केन, हैलोऐरीन, ऐल्कोहॉल तथा फीनोल)

"किसी भी दूसरे तत्व की अपेक्षा कार्बन के यौगिक अधिक हैं। रसायन विज्ञान ने कई सौ लाख कार्बनिक यौगिक उपलब्ध कराए हैं।"

उद्देश्य

इस एकक में, हम सीखेंगे—

- हैलोऐल्केन, हैलोऐरीन, ऐल्कोहॉल तथा फीनोल का आइ.यू.पी.ए.सी. पद्धति के अनुसार नामकरण;
- उपरोक्त यौगिकों के विरचन की विधियाँ;
- इन यौगिकों की संरचना तथा इनके भौतिक गुणों में परिवर्तन के मध्य सहसंबंध;
- उपरोक्त वर्ग के यौगिकों के रासायनिक गुण;
- कुछ मुख्य पालीहैलोजन तथा पालीहाइड्राक्सी यौगिकों का रसायन;

हम ग्यारहवीं कक्षा में पढ़ चुके हैं कि हाइड्रोकार्बन वे मूल यौगिक हैं जिनसे विभिन्न प्रकार के कार्बनिक यौगिक बनते हैं। ऐसे यौगिकों के दो महत्वपूर्ण वर्ग हैं जिनमें (अ) हैलोजन परमाणु (F, Cl, Br तथा I) एवं (ब) हाइड्राक्सिल (–OH) समूह पाए जाते हैं। संतृप्त एलिफैटिक हाइड्रोकार्बन तथा एरीन में हाइड्रोजन परमाणु का हैलोजन परमाणु से विस्थापन करने से क्रमश: हैलोऐल्केन तथा हैलोऐरीन बनते हैं। हैलोऐल्केन को एल्किल हैलाइड से भी जाना जाता है। हैलोऐल्केन का सामान्य सूत्र $R-X$ है, जहां R ऐल्किल समूह तथा X हैलोजन परमाणु हैं (CH_3-Cl)। हैलोऐरीन में ऐरोमैटिक यौगिक हैं जिनमें हैलोजन परमाणु ऐरोमैटिक वलय के कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है। (C_6H_5-Cl)।

ऐलिफैटिक एवं ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के हाइड्राक्सी व्युत्पन्न को क्रमश: ऐल्कोहल (CH_3-OH) तथा फीनोल C_6H_5-OH से जाना जाता है। सामान्य सूत्र $R-OH$ वाले ऐल्कोहल हाइड्रोकार्बन के व्युत्पन्न हैं जिनमें मूल हाइड्रोकार्बन में विभिन्न कार्बन परमाणुओं से जुड़े एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणु हाइड्राक्सिल समूह से विस्थापित होते हैं। फिनोल में हाइड्रोक्सिल समूह ऐरोमैटिक वलय से सीधे जुड़ा होता है।

हैलोऐल्केन, हैलोऐरीन, ऐल्कोहल तथी फीनोल मुख्य कार्बन यौगिक हैं, क्योंकि इनका उपयोग विभिन्न प्रकार के दूसरे कार्बनिक यौगिकों के विरचन में किया जाता है।

7.1 नामकरण

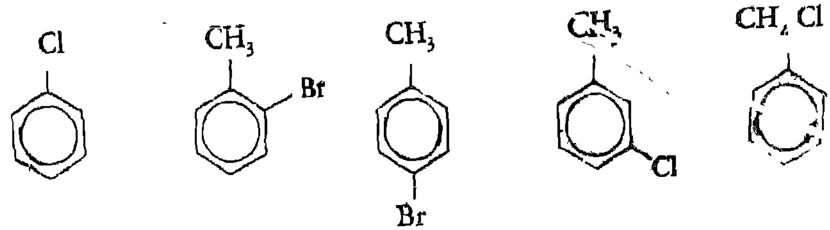
हैलोऐल्केन के नामकरण की आई.यू.पी.ए.सी. (इन्टरनेशनल यूनियन आफ प्योर एंड अप्लाइड केमिस्ट्री) पद्वति के अनुसार पूर्वालग्न फ्लोरो, क्लोरो, ब्रोमो तथा आयडो का प्रयोग हैलोजन परमाणु को प्रदर्शित करने के लिए किया जाता है। ये पूर्वालग्न तथा कार्बन की वह संख्या जिन पर हैलोजन परमाणु पाया जाता है, को लम्बे कार्बन श्रृंखला के नाम के साथ जोड़ देते हैं।

हैलोऐल्केन के रूढ़ (trivial) तथा आई.यू.पी.ए.सी. नाम सारणी 7.1 में दिए गए हैं।

सारणी 7.1

संरचना सूत्र	*आइ यू पी ए सी नाम*	*साधारण नाम*
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	1-क्लोरोब्यूटेन	n– ब्यूटिल क्लोराइड
$CH_3-CH-CH_2CH_3$ $\quad\ \ |$ $\quad\ Cl$	2-क्लोरोब्यूटेन	द्वितीयक ब्यूटिल क्लोराइड
CH_3 $\ \ \backslash$ $\ \ CH-CH_2Cl$ $\ /$ CH_3	1-क्लोरो 2-मेथिल प्रोपेन	आइसो ब्यूटिल क्लोराइड
$\qquad CH_3$ $\qquad\ |$ CH_3-C-Cl $\qquad\ |$ $\qquad CH_3$	2-क्लोरो 2-मेथिल प्रोपेन	तृतीयक ब्यूटिल क्लोराइड

हैलोऐरीन के नाम के लिए, पूर्वालग्न क्लोरो, ब्रोमो इत्यादि को ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के नाम से पूर्व जोड़ देते हैं। बेन्जीन वलय में, प्रतिस्थकारकों की आपेक्षिक स्थिति 1, 2 — 1, 3 — तथा 1, 4 — को क्रमशः पूर्वालग्न आर्थो (— o —), मेटा (— m —) तथा पैरा से प्रदर्शित किया जाता है। कुछ हैलोऐरीन के नाम नीचे दिए गए है :—



क्लोरो बेंजीन	2 ब्रोमोटालूईन अथवा o — ब्रोमोटालूईन	4 ब्रोमोटालूईन अथवा p — ब्रोमोटालूईन	3 — क्लोरो टालूईन अथवा m — क्लोरो टालूईन	क्लोरो मेथेन फेनिल

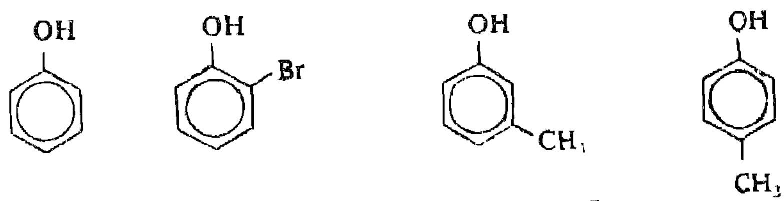
आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति के अनुसार, ऐल्कोहलों का नाम मूल ऐल्केन (alkane) के नाम में से 'ई' '(e)' को आल '(ol)' द्वारा विस्थापित कर प्राप्त करते हैं। उस कार्बन परमाणु, जिस पर हाइड्राक्सिल समूह होता है, को एक संख्या द्वारा विशिष्ट करते हैं। हैलोऐल्केन के ही समान कार्बन श्रृंखला को अंकित करते हैं। वे ऐल्कोहल जिसमें एक हाइड्राक्सिल समूह (—OH) होता है मोनोहाइड्रिक (एक हाइड्रोजनी) ऐल्कोहल कहलाते हैं। दो (— OH) समूह वाला डाइआल (diol) अथवा ग्लाइकाल और तीन— OH समूह वाला ट्राइआल (triol) कहलाता है। ऐल्कोहलों के रूढ़ तथा आई.यू.पी.ए.सी. नाम सारणी 7.2 में दिए गए हैं।

सारणी 7.2

संरचना	रूढ़ नाम	आइ यू पी ए सी नाम
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	n— ब्यूटिल ऐल्कोहल	1-ब्यूटेनॉल
$CH_3-CH(OH)-CH_2CH_3$	द्वितीयक ब्यूटिल	2-ब्यूटेनाल
$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$	तृतीयक ब्यूटिल एल्कोहल	2 -मेथिल 2 प्रोपेनाल

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$	आइसो ब्यूटिकल एल्कोहल	2-मेथिल-1-प्रोपेनाल
$CH_2(OH)-CH_2(OH)$	एथिलीन ग्लाइकोल	1, 2 एथेनडाइआल
$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$	ग्लिसरॉल अथवा ग्लिसरीन	1, 2, 3-प्रोपेनट्राइआॅल

फीनोल इस समूह के सरलतम सदस्य फीनोल का नामकरण व्युत्पन्न के रूप में किया जाता है। मेथिल फीनोल को क्रेसाल (cresol) कहते हैं।



फीनोल | 2— ब्रोमो फीनोल अथवा o — ब्रोमोफीनोल | 3— मेथिल फीनोल अथवा m — क्रेसाल | 4— मेथिल फीनोल अथवा p— क्रेसाल

हैलोऐल्केन तथा ऐल्कोहल को हैलोजन परमाणु अथवा हाइड्राक्सिल समूह वाले कार्बन परमाणु के अनुसार ही प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक में वर्गीकृत करते हैं। प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहल उदाहरण सहित निम्न प्रकार प्रदर्शित किए जा सकते हैं।

$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,OH$ — 1. ब्यूटेनाल (प्राथमिक)

$CH_3\,CH_2\,CH(OH)CH_3$ — 2. ब्यूटेनाल (द्वितीयक)

$CH_3-C(CH_3)_2-OH$ — 2. मेथिल — 2. प्रोपेनाल (तृतीयक)

7.2 हैलोऐल्केन तथा हैलोऐरीन

इस खण्ड में, हम हैलोऐल्केन तथा हैलोऐरीन के रसायन के कुछ पहलुओं पर विचार करेंगे।

7.2.1 हैलोऐल्केन के विरचन की विधियाँ

हैलोऐल्केन को प्रयोगशाला में सामान्यत: हाइड्रोकार्बन अथवा ऐल्कोहाल से बनाते हैं।

(i). हाइड्रोकार्बन से : आप ग्यारहवीं कक्षा में पढ़ चुके हैं कि ऐल्केन हैलोजनों के साथ प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (substitution reaction) देते हैं। उत्पाद एकल तथा बहुप्रतिस्थापी हैलोइडों का मिश्रण होता है, जिनको अलग करना कठिन होता है। उदाहरणार्थ, मेथेन के क्लोरीनीकरण (chlorination) से चार उत्पादों का मिश्रण प्राप्त होता है। इस विधि का प्रयोग औद्योगिक स्तर पर क्लोरिनीकृत मेथेन (chlorinated methane) बनाने के लिए किया जाता है। (ग्यारहवीं कक्षा, खण्ड II)।

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4$$

ऐल्कीन हाइड्रोजन हैलाइड के साथ योगात्मक अभिक्रियाएं (addition reactions) देता है। यह अभिक्रिया मार्कोनीकांफ नियम (Markoni koff's rule) के अनुसार होती हैं (ग्यारहवीं कक्षा, पेज 456)।

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3$$

2. ब्रोमोप्रोपेन

$$(C_6H_5-\underset{\underset{O}{||}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{||}}{C}-C_6H_5)$$

हालांकि पराक्साइड जैसे बेन्जॉइल पराक्साइड की उपस्थिति में असममित ओलीफिन (asymmetric olefins) से HBr का योग मोर्कोनीकांफ नियम के विरुद्ध होता है। इसको पराक्साइड प्रभाव अथवा खराश प्रभाव (kharasch effect) के नाम से जाना जाता है।

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{(C_6H_5COO)_2} CH_3-CH_2-CH_2Br$$

1 — ब्रोमोप्रोपेन

(ii) ऐल्कोहाल से : ऐल्कोहाल में हैलोजन परमाणु द्वारा हाइड्राक्सिल समूह प्रतिस्थापन द्वारा हैलोऐल्केनों में परिवर्तित किए जा सकते हैं। इसके लिए कई अभिकर्मक उपलब्ध हैं जिनमें कुछ नीचे दिए गए हैं।

हाइड्रोजन हैलाइड तथा सांद्र हाइड्रो-हैलोजन अम्ल के साथ अभिक्रिया : लाल फास्फोरस का Br_2 अथवा I_2 के साथ मिश्रण, PBr_3 अथवा PI_3 प्राप्त करने के लिए किया जाता है।

$$CH_3CH_2CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Cl + SO_2 + HCl$$

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3 + POCl_3 + HCl$$

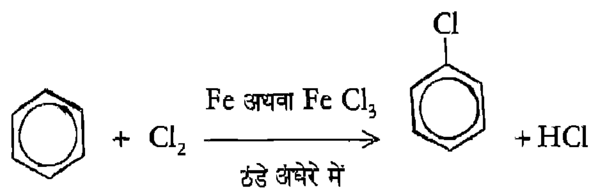
$$CH_3CH_2\,CH_2\,OH \xrightarrow{PI_3\ (P\ \text{तथा}\ I_2\ \text{से})} CH_3CH_2\,CH_2I + H_3PO_3$$

क्लोरो यौगिकों को बनाने के लिए थायोनिल क्लोराइड का प्रयोग वरीयतापूर्वक किया जाता है क्योंकि ऐसी अभिक्रियाओं में दोनों उपउत्पाद (by-product) गैस हैं और उससे अन्तिम उत्पाद का शोधन आसान हो जाता है।

7.2.2 हैलोऐरीन का विरचन

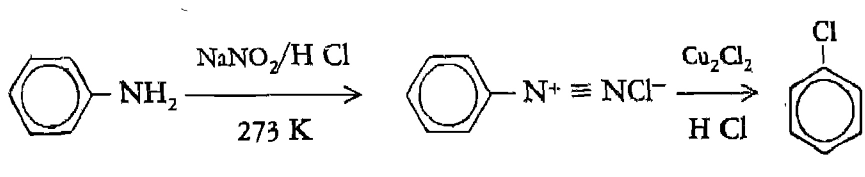
यद्यपि हैलोऐल्केन प्राय: ऐल्कोहाल से बनाए जाते हैं किन्तु हैलोऐरीन को फीनोल से नहीं बनाया जाता क्योंकि फीनोल से हाइड्राक्सिल समूह का दूसरे समूहों से विस्थापन आसान नहीं है। हैलोऐरीन प्राय: निम्न विधियों से बनाया जाता है :

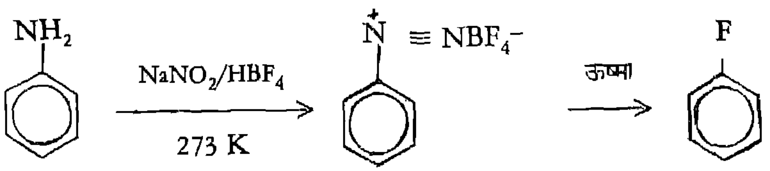
(i) हैलोजनीकरण (Halogenation) : आयरन अथवा आयरन हैलाइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन सीधे हैलोजनीकरण से संगत हैलोऐरीन देती हैं।



यह विधि केवल क्लोरो तथा ब्रोमोएरीन के विरचन में उपयुक्त है। फ्लोरों तथा आयोडो यौगिकों को इस विधि द्वारा नहीं बनाया जाता। आयोडीन के साथ यह अभिक्रियाँ उत्क्रमणीय है। इसलिए आयोडीनीकरण (iodination), HIO_3 अथवा HNO_3 जैसे आक्सीकारक की उपस्थिति में किया जाता है।

(ii) डाइजोनियम लवण (diazonium salt) से : डाइजोनियम लवण उन यौगिकों का सवर्ग है जिनको ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन के नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है (एकक 9)। ये अस्थाई यौगिक हैं। Cu_2Cl_2 तथा HCl अथवा Cu_2Br_2 तथा HBr के साथ वे संगत हैलाइड में परिवर्तित किए जाते हैं। यह सैन्डमीयर अभिक्रिया (Sandmeyer's reaction) कहलाती है। फ्लोरोऐरीन के संगत डाइजोनियम टेट्राफ्लोरो बोरेट (diazonim tetrafluoroborate) के अपघटन से प्राप्त किया जाता है। आयोडाइड जलीय पोटैशियम आयोडाइड की बेंजिन डाइजोनियम लवण के साथ अभिक्रिया से बनाया जाता है।





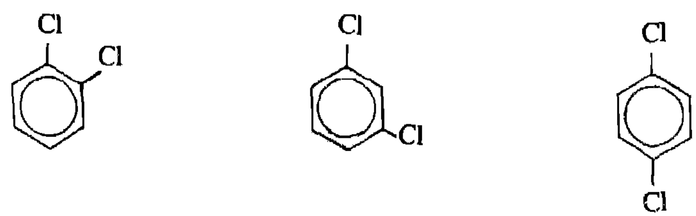
बेंजीन डाइजोनियम
टेट्रा फ्लोरोबोरेट

7.2.3 भौतिक गुण

एल्किल हैलाइड की आण्विक संहति सगत एल्केन से अधिक होती है। इसी कारण इन यौगिको के गलनांक तथा क्वथनांक भी मातृ ऐल्केन से कई अंश तक अधिक होते है। एल्किल हैलाइड के क्वथनांक मे निम्न प्रवृत्ति देखी जाती है।

$$RF < RCl < RBr < RI$$

समावयी डाइहैलोबेन्जीनो के क्वथनांक लगभग समान होते हैं। परन्तु इन यौगिको के गलनांक में पर्याप्त परिवर्तन दृष्टिकोण होता है। हैलोऐरीनों में पैरा समावयव आर्थो तथा मेटा समावयवों से 70-100 डिग्री उच्च ताप पर पिघलते हैं



गलनांक	256 K	249 K	325 K

पैरासमावयवी अधिक सममित होता है और इसलिए वह ठोस रवेदार जालक में अच्छी तरह समा सकते हैं।

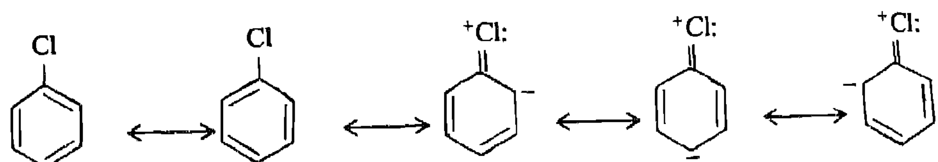
यद्यपि इनकी प्रवृत्ति ध्रुवीय (polar) होती है, तब भी ऐल्किल हैलाइड तथा ऐरिल हैलाइड जल में अविलेय हैं क्योंकि ये जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन बन्ध बनाने अथवा जल में उपस्थित हाइड्रोजन बंध को तोड़ने में सक्षम नहीं होते हैं। वे कार्बनिक विलायकों (organic solvents) में विलेय होते हैं। ऐल्किल क्लोराइड जल की अपेक्षा हल्के होते हैं जबकि ऐल्किल ब्रोमाइड तथा आयोडाइड सामान्यतया भारी होते हैं।

7.2.4 रासायनिक गुण

जैसा कि पहले बताया गया है, हैलोऐल्केल तथा हैलोऐरीन ध्रुवीय प्रकृति के होते हैं। C – X बन्ध का ध्रुवण हैलोजन परमाणु के अत्यधिक विद्युत ऋृणात्मक होने के कारण उसी की ओर होता है।

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\delta+} \longrightarrow X^{\delta-}$$

इसके परिणामस्वरूप हैलोएल्केन अभिक्रियाशील अणु हैं और इनको विभिन्न क्रियात्मक समूह वाले विभिन्न यौगिकों में आसानी से परिवर्तित किया जा सकता है। इसके विपरीत हैलोऐरीन अपने अनुनाद स्थायीकरण के कारण कम अभिक्रियाशील होते हैं। क्लोरो बेन्जीन की अनुनाद संरचनाए निम्न हैं :



I II III IV V

हैलोऐल्केन तथा हैलोऐरीन की कुछ महत्वपूर्ण अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं।

(i) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ : $C^{\delta+} - X^{\delta-}$ के कार्बन परमाणु पर आंशिक धनावेश के कारण इलेक्ट्रॉन बाहुल्य वाले स्पीशीज (नाभिक स्नेही, nucleophiles) हैलोएल्केन के उस कार्बन पर आक्रमण करते हैं जिससे हैलोजन परमाणु जुड़ा होता है, तथा हैलाइड आयन को विस्थापित करते हैं। ऐसी अभिक्रियाएं जिनमे एक प्रबल नाभिकस्नेही दुर्बल नाभिकस्नेही समुह का प्रतिस्थापन करते हैं, नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्राएँ (nucleophilic substitution reaction) कहलाती है।

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X + \ddot{N}u \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-Nu + X^-$$

सब्सट्रेट नाभिक स्नेही उत्पाद निकलने वाला समूह

उदाहरणार्थ, जब ब्रोमोमेथेन की सोडियम हाइड्राक्साइड से अभिक्रिया कराते हैं, तो मेथेनाल तथा सोडियम ब्रोमेाइड बनते हैं।

$$CH_3Br + NaOH \longrightarrow CH_3OH + NaBr$$

हैलोएल्केन की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं का उपयोग विभिन्न प्रकार के कार्बनिक यौगिकों के बनाने में किया जाता है। इनमें से कुछ सारणी 7.3 में दी गई हैं।

सारणी 7.3

हैलोऐल्कोन (R–X) का नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन

नाभिक स्नेही	*अभिकारक*	*उत्पाद*	*मुख्य उत्पाद के वर्ग*
OH^-	NaOH	R—OH + NaX	एल्कोहाल
OR^-	Na — OR′	R — OR′ + NaX	ईथर
I^-	K — I	R—I + KX	ऐल्किल आयोडाइड

CN^-	$K - CN$	$R—CN + KX$	नाइट्राइल
$:NH_3$	NH_3	$R—NH_2 + HX$	प्राथमिक ऐमीन
SR^-	NaSR	$R - SR^1 + HX$	थायोईथर
NO_2^-	$AgNO_2$	$R - NO_2 + AgX$	नाइट्रोऐल्केन
$-ONO-$	KNO_2	$R\text{-}O\text{-}N = O + KX$	ऐल्किल नाइट्राइट

(ii) विलोपन अभिक्रियाएँ (Elimination reactions) : हैलोऐल्केन, एल्कोहलीय पोटैशियम हाइड्राक्साइड के साथ विलोपन अभिक्रियाएँ देते हैं। उदाहरणार्थ-1. ब्रोमोप्रोपेन को एल्कोहलीय पोटैशियम हाइड्राक्साइड विलयन से अभिक्रिया द्वारा प्रोपीन में परिवर्तित किया जाता है।

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - Br \xrightarrow{KOH/C_2H_5OH} CH_3 - CH = CH_2$$

ऐसी अभिक्रियाएँ जिसमें अभिकारको से एक HX अणु का विलोपन होता हो, डिहाइड्रोहैलोजनीकरण (dehydrohalogenation) कहलाता है।

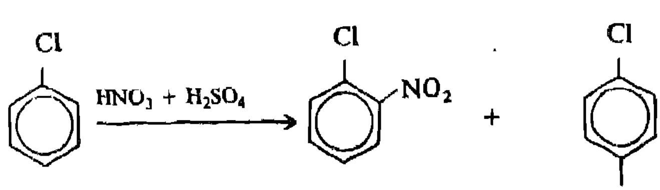
(iii) धातुओं के साथ अभिक्रिया : हैलोऐल्केन शुष्क ईथर में मैगनीशियम से अभिक्रिया करके एल्किल मैगनीशियम हैलाइड (ग्रीन्यार अभिकर्मक, Grignard reagents) बनाते हैं

$$R - X + Mg \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} R - Mg - X$$

ग्रीन्यार अभिकर्मक (फ्रांसीसी रसायनज्ञ वी. ग्रीन्यार (B. Grignard) जिसने सर्वप्रथम इसको खोजा तथा जिसके लिए इनको 1912 में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया, के नाम पर आधारित) अत्याधिक अभिक्रियाशील है। विभिन्न प्रकार के दूसरे कार्बन के यौगिक जैसे कीटोन तथा कार्बाक्सिलिक अम्ल के बनाने में प्रयोग किए जाते हैं। हैलोऐरीन भी ग्रीन्यार अभिकर्मक बनाते हैं। सोडियम धातु के साथ, हैलोऐल्केन वुर्ट्ज अभिक्रिया (Wurtz reaction) देते हैं (ग्याहरवीं कक्षा)।

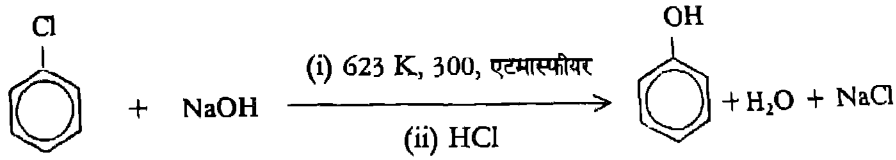
$$2\,R - I + 2\,Na \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} R - R + 2\,NaI$$

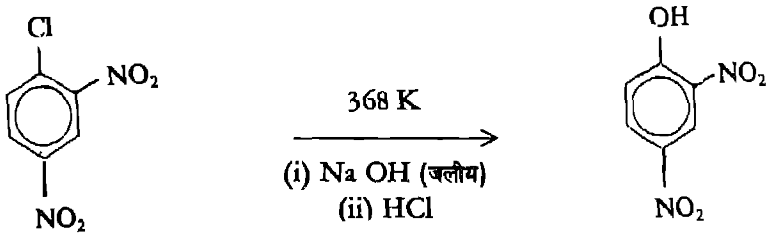
हैलोऐरीन की अभिक्रियाशीलता : जैसा कि पहले बताया गया है, हैलोजन परमाणु बेन्जीन वलय के साथ जुड़े होते हैं तथा ऐलिफैटिक यौगिकों की अपेक्षा अधिक मजबूती से बंधे रहते हैं। इलेक्ट्रान बाहुल्य वाले बेन्ज़ीन वलय की उपस्थिति के कारण, हैलोएरीन इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन (electrophilic substitution) अभिक्रियाएं देते हैं। यह प्रतिस्थापन हैलोजन परमाणु के सापेक्ष आर्थो तथा पैरा स्थिति में होता है। उदाहरणार्थ, नाइट्रोकरण पर, क्लोरोबेन्जीन 2-नाइट्रोक्लोरो बेन्जीन तथा 4-नाइट्रोक्लोरो बेन्जीन का मिश्रण बनाता है।



2. नाइट्रोक्लोरोबेंजीन 4. नाइट्रो क्लोरो बेंजीन

हैलोऐरीन में हैलोजन परमाणु का प्रतिस्थापन प्रबल दशाओं में होता है। अभिक्रिया की दशा ऐरोमैटिक वलय में उपस्थित दूसरे प्रतिस्थायी समूहों की प्रवृति पर भी निर्भर करती है। इलेक्ट्रान लेने वाले समूह, जैसे नाइट्रो समूह नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति अभिक्रियाशीलता को और अधिक बढ़ा देते हैं।





7.3 बहुहैलोजन यौगिक (polyhalogen compounds)

एक से अधिक हैलोजन परमाणु वाले कार्बन के यौगिक बहुहैलोजन यौगिक कहलाते हैं। इस खण्ड में कुछ महत्वपूर्ण बहुहैलोजन यौगिकों का वर्णन किया गया है।

ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफार्म) : ट्राईक्लोरोमेथेन (क्लोरोफार्म) का प्रयोग प्राचीन समय में निश्चेतक (anesthetic) के रूप में होता था। इसकी विषैली प्रवृति के कारण अब इसका प्रयोग नहीं होता है।

क्लोरोफार्म का औद्योगिक निर्माण मेथेन के क्लोरीनीकरण द्वारा किया जाता है (देखे खण्ड 7.2.1) इस प्रकार प्राप्त मिश्रण को आंशिक आसवन द्वारा पृथक किया जाता है।

क्लोरोफार्म मधुर गंध वाला रंगहीन द्रव है (क्वथनांक 334 K)। यह जल के साथ अमिश्रणीय है परन्तु कार्बनिक विलायक जैसे ऐथेनाल तथा ईथर के साथ मिश्रणीय हैं। यह तेल, वसा तथा मोम के लिए अच्छा विलायक है।

क्लोरोफार्म वायु द्वारा प्रकाश की उपस्थिति में एक जहरीली गैस फास्जीन-जिसको कार्बोनिल क्लोराइड भी कहते हैं, में धीमे धीमे आक्सीकृत होता है। इसीलिए इसको रंगीन बोतल में पूरा भरकर रखते है जिससे यह वायु से दूर रहे। एथेनाल की अल्प मात्रा को डालने पर विषैली फास्जीन गैस हानिरहित डाइऐथिल कार्बनेट में परिवर्तित हो जाती है।

$$CHCl_3 + O_2 \xrightarrow{\text{प्रकाश}} \underset{\text{फास्जीन}}{COCl_2} + 2\,HCl$$

$$COCl_2 + 2\,C_2H_5OH \longrightarrow CO(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl$$

सिल्वर चूर्ण के साथ गर्म करने पर, क्लोरोफार्म ऐसीटिलीन हाइड्राक्साइड में परिवर्तित हो जाती है।

$$2\,CHCl_3 + 6\,Ag \longrightarrow CH \equiv CH + 6\,AgCl$$

आइसोसायनाइड परीक्षण : जब क्लोरोफार्म को ऐथेनाल युक्त पोटैशियम हाइड्राक्साइड तथा एक प्राथमिक एमीन (उदाहरणतः एथिलऐमीन अथवा ऐनिलीन) के साथ गर्म किया जाता है, तो आइसोसायनाइड बनता है। यह तुरन्त अपने उत्क्लेशी गंध (nauseating odour) के कारण पहचाना जाता है।

$$CHCl_3 + C_2H_5-NH_2 + 3KOH \longrightarrow C_2H_5-N \equiv C + 3KCl + 3H_2O$$

$$CHCl_3 + C_6H_5-NH_2 + 3KOH \longrightarrow C_2H_5-N \equiv C + 3KCl + 3H_2O$$

ट्राइआयडोमेथेन अथवा आयोडोफार्म (CHI_3) : आयोडोफार्म को एथेनॉल अथवा ऐसीटोन की सोडियम हाइड्राक्साइड और आयोडीन अथवा सोडियम कार्बोनेट और आयोडीन के साथ अभिक्रिया से प्राप्त किया जाता है। इस अभिक्रिया के दौरान सोडियम हाइपोआयोडाइट बनता है। इस अभिक्रिया का प्रयोग गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण में किया जाता है तथा इस परीक्षण को आयोडोफार्म परीक्षण से जाना जाता है।

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{Na\ O} I_3CCOCH_3 \xrightarrow{Na\ OH} CH_3COO\,Na + CHI_3$$

निम्न संरचनात्मक इकाई वाले यौगिक आयोडोफार्म परीक्षण देते हैं। इस परीक्षण में पदार्थ को जलीय सोडियम कार्बोनेट तथा आयोडीन विलयन के साथ गर्म करते हैं। इस प्रकार ऐथेनॉल, प्रोपेनोन तथा 2— प्रोपनाल धनात्मक आयोडोफार्म परीक्षण देते हैं। अभिक्रिया मिश्रण को गर्म करने पर आयोडोफार्म पर पीला अवक्षेप बनता है। इस अभिक्रिया में, आक्सीकरण, हैलोजनीकरण तथा विदलन निहित होते हैं।

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-R + NaOI \longrightarrow CH_3-CO-R + NaI + H_2O$$

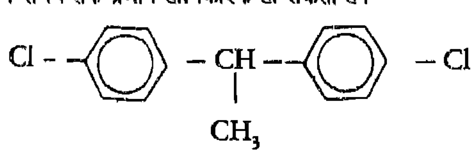
$$\downarrow 3\ NaOI$$

$$\underset{\text{आयोडोफार्म}}{RCOO\,Na + CHI_3} \xleftarrow{Na\ OH} I_3C-CO-R + 3\ Na\,OH$$

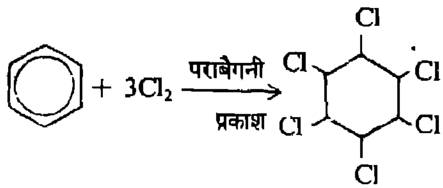
आयोडोफार्म पीले रंग का ठोस है जिसका गलनांक 382 K होता है। इसका उपयोग प्रतिरोधी (Antiseptic) के रूप में किया जाता है। इसका रासायनिक व्यवहार क्लोरोफार्म के समरूप होता है।

डाइक्लोरोडाइफ्लोरोमेथेन अथवा फ्रिऑन (CCl_2F_2) : फ्रिआन निराविषी (non-toxic) तथा सुविधाजनक द्रवित होने वाली गैस है। इसका प्रयोग प्रशीतक (refrigerant), एयरोसाल (Aerosol) में नोदक तथा फोम के रूप में किया जाता है। वर्तमान समय में, वायुमंडल में फ्रिआन की उपस्थिति का सम्बंध ओजोन परत के विनाश से स्थापित किया गया है तथा यह भी प्रयत्न किया जा रहा है कि इसका उपयोग कम हो।

डीडीटी [2, 2, बिस (पैरा-क्लोरोफेनिल) 1, 1, 1,—ट्राइक्लोरोएथेन] : डीडीटी का प्रयोग कीटनाशक के रूप में किया जाता है। अत्यधिक रासायनिक स्थायित्व के कारण वायुमंडल के प्रति इसका प्रतिरोध अधिक होता है और इसका लम्बे समय तक प्रभाव हानिकारक हो सकता है।



बैन्ज़ीन हेक्साक्लोराइड (Benzene hexachloride), $C_6H_6\ Cl_6$: बेन्ज़ीन हेक्साक्लोराइड का व्यापारिक नाम गैमेक्सीन अथवा लिन्डेन है इसका उपयोग प्राय: कृषि में पीडकनाशी (Pesticide) के रूप में किया जाता है। पराबैंगनी प्रकाश (ultraviolet light) की उपस्थिति में बैंजीन के क्लोरिनीकरण द्वारा बी.एच.सी. को व्यापारिक तौर पर बनाया जाता है।



7.3.1 उपयोग

हैलोएल्केन जो विशेष रूप से मेथेन तथा एथेन के व्युत्पन्न हैं, महत्वपूर्ण व्यापारिक विलायक के रूप में प्रयोग किए जाते है। इनके सामान्य उदाहरण डाइक्लोरोमेथेन, 1, 2 टेट्राक्लोरोमेथेन, तथा 1.2 डाइक्लोरोएथेन हैं। डाइक्लोरोडाइफलोरोमेथेन का उपयोग प्रशीतक गैस (refrigerant gas) के रूप में किया जाता है। बैंजीन हेक्साक्लोराइड तथा डीडीटी प्रचलित कीटनाशक हैं।

7.4 एल्कोहल तथा फीनोल

इस खण्ड में आप हाइड्रोक्सिल (— OH) समूह वाले यौगिकों के रसायन का अध्ययन करेंगे।

7.4.1 ऐल्कोहलों के बनाने की विधियाँ

ऐल्कोहलों को निम्न प्रकार बनाया जाता है :

(i) हैलोऐल्केन से : हैलोऐल्केन जलीय क्षार से जल अपघटित (hydrolysis) होकर संगत ऐल्कोहल में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$R - X + NaOH \longrightarrow R - OH + NaX$$

प्राथमिक हैलोऐल्केन से ऐल्कोहल की अच्छी प्राप्ति होती है जबकि तृतीयक हैलोऐल्केन मुख्यता ऐल्कीन में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - X + Na\,OH \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{CH_2}{||}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} + NaX + H_2O$$

द्वितीयक हैलोऐल्केन से ऐल्कोहल तथा ऐल्कीन का मिश्रण प्राप्त होता है।

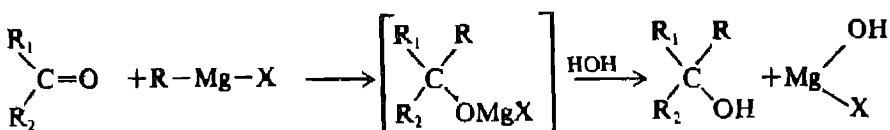
(ii) ऐल्डिहाइड तथा कीटोन से : ऐल्डिहाइड तथा कीटोन को ऐल्कोहलों में निम्न प्रकार से परिवर्तन करते हैं।

(अ) अपचयन (reduction) : ऐल्डिहाइड तथा कीटोन को क्रमशः प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐल्कोहलों में अपचयित किया जाता है। लिथियम एल्यूमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) सोडियम बोरोहाइड्राइड ($NaBH_4$) तथा हाइड्रोजन गैस निकेल अथवा प्लेटिनम उत्प्रेरक की उपस्थिति में सामान्यतः अपचायक का कार्य करते हैं।

$$CH_3-CHO + H_2 \xrightarrow{\text{Ni अथवा Pt}} CH_3-CH_2-OH$$

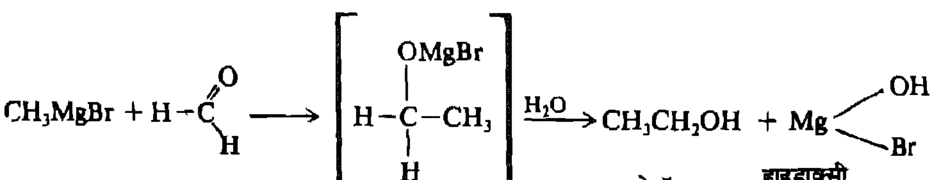
$$CH_3-CO-CH_3 + H_2 \xrightarrow{\text{Ni अथवा Pt}} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

ग्रीन्यार अभिकर्मक के प्रयोग से (Grignard Reagents) : ऐल्डिहाइड तथा कीटोन ग्रीन्यार अभिकर्मक ($R-Mg-X$) के साथ अभिक्रिया करके ऐल्कोहलों में परिवर्तित हो जाते हैं। इनकी सामान्य अभिक्रिया निम्न प्रकार है :

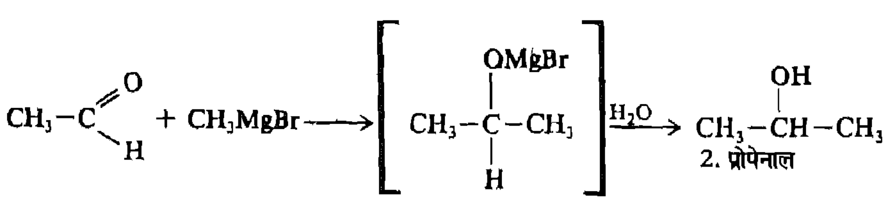


कार्बोनिक यौगिक

RMgX, फार्मेल्डीहाइड (HCHO) से अभिक्रिया प्राथमिक ऐल्कोहल देता है। अन्य ऐल्डीहाइड के प्रयोग से द्वितीयक ऐल्कोहल बनते हैं। निम्न अभिक्रियाओं द्वारा इसको प्रदर्शित किया जा सकता है

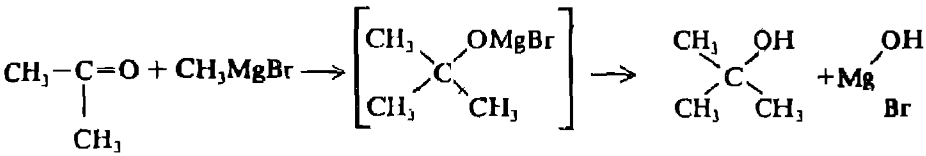


एथेनॉल हाइड्राक्सी मैगनीशियम ब्रोमाइड



2. प्रोपेनाल

कीटोन तथा ग्रीन्यार अभिकर्मक के बीच अभिक्रिया से तृतीयक ऐल्कोहल प्राप्त होता है।

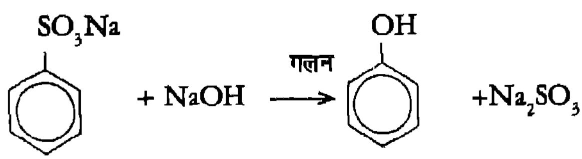


2 मेथिल-2 प्रोपेनाल

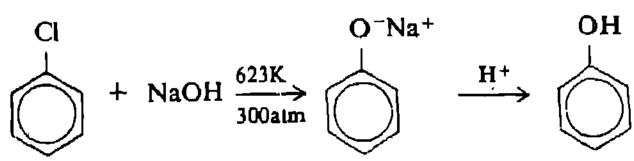
7.4.2 **फीनोल के विरचन की विधियां**

फीनोल को सामान्यतया निम्न दो विधियों से प्राप्त किया जाता है।

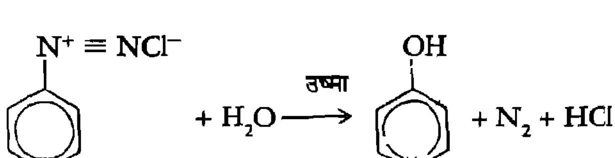
(i) सल्फोनिक अम्ल से : सोडियम सल्फोनेट के सोडियम हाइड्राक्साइड के साथ संलयन करने पर फीनोल प्राप्त होता है।



हैलोएरीन भी एल्कली के साथ गर्म करने पर फीनोल देता है।



(ii) डाइऐजोनियम लवण से : फीनोल को डाइऐजोनियम लवण के भाप आसवन के द्वारा प्राप्त किया जाता है। (कृपया खण्ड 9 भी देखिए)।



7.4.3 **ऐल्कोहलों का औद्योगिक विरचन**

औद्योगिक तौर पर ऐल्कोहलों को किन्ही तीन विधियों द्वारा प्राप्त किया जाता है :

(i) ऐल्कीन के जलायोजन (Hydration) से : ऐल्कीन को पानी के सीधे योग द्वारा अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल में डालने के तत्पश्चात् जल अपघटन द्वारा ऐल्कोहल में परिवर्तित किया जाता है।

(अ) $$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2+H_2O\xrightarrow{H^+}CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

(ब) $$CH_2=CH_2+H_2SO_4\longrightarrow CH_3-CH_2OSO_3H\xrightarrow{HOH}CH_3CH_2OH+H_2SO_4$$

(ii) आक्सो प्रक्रम : ऐल्कीन कार्बन मोनोक्साइड तथा हाइड्रोजन के साथ $[Co(CO_4)]_2$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में तथा उच्च ताप एवं दाब पर अभिक्रिया करके ऐल्डिहाइड देते हैं। ऐल्डिहाइडों का उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण प्राथमिक ऐल्कोहल देता है।

$$CH_2=CH_2+CO+H_2\xrightarrow{[Co(CO)_4]_2}CH_3-CH_2-CHO\xrightarrow{H_2/Ni}CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

(iii) कार्बोहाइड्रेट के किण्वन से : एन्जाइमों की उपस्थिति में वृहत अणुओं के छोटे (सरल) अणुओं में टूटने की प्रक्रिया को किण्वन (fermentation) कहते हैं। कार्बोहाइड्रेट से एथेनाल बनाने की विधि सबसे प्राचीन रासायनिक विधि है। एथेनाल असंख्य कार्बन के यौगिकों को बनाने के लिए कच्चा जैविक पदार्थ है।

7.4.4 संरचना

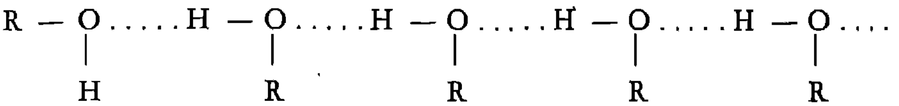
ऐल्कोहलों तथा फीनोल में हाइड्रोक्सिल समूह क्रमशः एल्किल अथवा ऐरिल समूह से जुड़ा होता है। सरलतम ऐल्कोहल अथवा फीनोल की संरचना नीचे दी गई है।

$$H-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-OH$$

मेथेनाल फीनोल

हाइड्राक्सिल समूह के आक्सीजन परमाणु के पास दो एकांकी इलेक्ट्रान युग्म (lone electron pair) होता है क्योंकि आक्सीजन, कार्बन तथा हाइड्रोजन दोनों से अधिक विद्युत ऋणात्मक होता है। C — O तथा C — H बन्ध में इलेक्ट्रान वितरण के कारण आक्सीजन परमाणु के पास इलेक्ट्रान घनत्व अधिक होता है,

इसलिए ऐल्कोहल अणु द्विध्रुवीय होता है जिसमें आक्सीजन संगत कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं की अपेक्षा अधिक ऋणात्मक होता है। मेथेनाल का द्विध्रुव आघूर्ण 1.71D होता है। फीनोल का द्विध्रुव आघूर्ण (1.54 D) मेथेनाल की अपेक्षा कम होता है। ऐसा फीनोल में इलेक्ट्रान आकर्षित करने वाले बेन्जीन वलय के कारण होता है जबकि मेथेनाल में $-CH_3$ समूह इलेक्ट्रान देने वाला समूह है। इस ध्रुवीय प्रवृति के कारण ऐल्कोहल तथा फीनोल हाइड्रोजन बन्ध बनाने के योग्य होते हैं।



7.4.5 भौतिक गुण

ऐल्कोहलों का निम्न सजाती जल में विलेय होता हैं। यह प्रदर्शित करता है कि ऐल्कोहल अणु जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन बन्ध बनाते हैं। जल में विलेयता ऐल्किल समूह के आकार में वृद्वि के साथ घटता है। फीनोल जल में अल्प विलेय है क्योंकि इनके अणु में अत्यधिक भाग हाइड्रोकार्बन का होता है।

ऐल्कोहलो का क्वथनांक आण्विक संहति के बढ़ने के साथ बढ़ता हैं। समावयवी ऐल्कोहलों में जिनकी शाखाएँ बढ़ती है, क्वथनांक घटता है।

ऐल्कोहलो का क्वथनांक तथा गलनांक संगत हाइड्रोकार्बनों एवं हैलोऐल्कनो से अधिक होता है। यह निम्न यौगिकों के तुलनात्मक क्वथनांक से प्रदर्शित है।

यौगिक :	CH_4	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3OH
क्वथनांक :	111	249	278	337.5

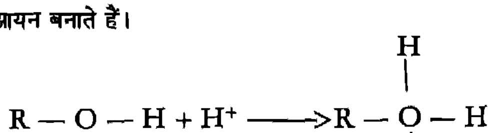
ऐसा ऐल्कोहाल अणुओं के मध्य प्रबल हाइड्रोजन बंध के कारण होता है। फीनोल का भी क्वथनांक हाइड्रोजन बध के कारण ऐरीन से अधिक होता है।

7.4.6 रासायनिक गुण

ऐल्कोहल के अधिकतर रासायनिक अभिक्रियाएँ इनके क्रियात्मक समूह (—OH) के कारण होती है। हाइड्रोक्सिल समूह के संरचना के आधार पर ऐल्कोहलों की अभिक्रियाएं दो संवर्गों में विभक्त की जा सकती हैं, कार्बन आक्सीजन बंध (C — OH) के विदलन वाले जिनमें साथ ही OH समूह का प्रतिस्थापन अथवा निष्कासन शामिल है तथा (ii) आक्सीजन-हाड्रोजन (C — OH) बंध के विदलन वाले जिनमें साथ हीं हाइड्रोजन प्रोटाम के रूप मे प्रतिस्थापन अथवा निष्कासन होता है।

(i) C – OH *बंध के विदलन वाली अभिक्रियाएँ :*

(अ) अम्लों के साथ अभिक्रियाएँ : आक्सीजन पर दो एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण ऐल्कोहल दुर्बल क्षार का कार्य करते हैं। इसलिए वह प्रबल खनिज अम्लों के साथ अभिक्रिया करके आक्सोनियम आयन बनाते हैं।



आक्सोनियम आयन

आक्सीजन पर धनात्मक आवेश आक्सोनियम आयन को दुर्बल बना देती है जिससे इसका विदलन होता है। यदि मेथेनाल शुष्क हाइड्रोजन ब्रोमाइड से अभिक्रिया करे, तब ब्रोमोएथेन तथा जल बनते हैं।

$$CH_3 - OH + H - Br \longrightarrow CH_3 - \overset{\overset{\large H}{|}}{\underset{+}{O}} - H + Br^-$$

$$Br^- + CH_3 - O^+H_2 \longrightarrow CH_3Br + H_2O$$

उपरोक्त अभिक्रिया में अधिक मात्रा में हैलोएल्केन (अ) जल को दूर करके (ब) निर्जलीकारक जैसे जिंक क्लोराइड की उपस्थिति में निर्जलीकरण अभिक्रिया कराकर प्राप्त किया जा सकता है। निर्जलीकारक जल को दूर करता है। हाइड्रोजन हैलाइड तथा ऐल्कोहलो की क्रियाशीलता का क्रम निम्न प्रकार हैं।

हाइड्रोजन हैलाइड : $HI > HBr > HCl$

ऐलकोहल : तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

यदि एक ऐल्कोहल की अधिकतम मात्रा को सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किया जाए तो मुख्य उत्पाद, ईथर प्राप्त होता है। यह ऐल्कोहल के दो अणुओं से एक जल अणु के निकलने पर बनता है।

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[413\ K]{\text{सांद्र } H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

इस अभिक्रिया में, अप्रोटानी ऐल्कोहल अणु प्रोटानयुक्त ऐल्कोहाल से अभिक्रिया करता है।

$$CH_3 - CH_2 - OH + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2O^+H_2$$

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{\large H}{|}}{O} + \overset{\overset{\large CH_3}{|}}{CH_2} - O^+H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - \overset{+}{\underset{\underset{\large H}{|}}{O}} - \overset{\overset{\large CH_3}{|}}{CH_2} + H_2O$$

$$\downarrow - H^+$$

$$CH_3CH_2 - O - CH_2CH_3$$

यदि ऐथिल ऐल्कोहल की यही अभिक्रिया सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ उच्च ताप पर कराई जाए तो एल्कोहल का निर्जलीकरण होता है और ऐल्कीन बनता है। यह अभिक्रिया निम्न प्रकार सम्पन्न होती है।

$$H-CH_2-CH_2-OH + \overset{+}{H} \longrightarrow H-CH_2-CH_2-\overset{+}{O}H_2$$

$$\xrightarrow{-H_2O} H-CH_2-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{-H^+} \underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2}$$

फीनोल ऐल्कोहल के समान —OH समूह के प्रतिस्थापन से सम्बन्धित अभिक्रिया नहीं करते। इसका कारण यह है कि फीनोल अम्लीय है और इसका प्रोटानीकरण आसानी से नहीं होता है। फीनोल में C — OH बंध अनुनाद के कारण स्थाई होते हैं।

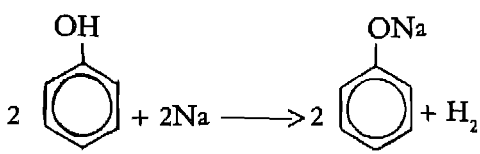
(ब) फास्फोरस ट्राईहैलाइड के साथ अभिक्रियाएं : ऐल्कोहल फास्फोरस ट्राइ हैलाइड के साथ क्रिया करके संगत हैलाइड में परिवर्तित हो जाते है। थायोनिल से ऐल्कोहल क्रिया करके क्लोरोऐल्केन देते हैं।

$$3CH_3CH_2OH - PX_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2X + H_3PO_3\ (X = Cl, Br)$$

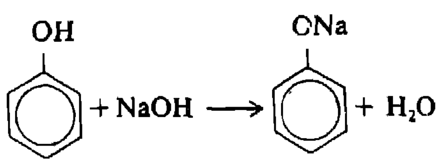
$$CH_3CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + SO_2 + HCl$$

(ii) O — H बन्ध के विदलन वाली अभिक्रियाएँ : ऐल्कोहाल तथा फीनोल अम्लीय होने के कारण क्षार धातुओं के साथ अभिक्रिया कर के धातु ऐल्कॉक्साइड, फीनाक्साइड तथा हाइड्रोजन बनाते हैं। उदाहरणार्थ,

$$2Na + 2CH_3OH \longrightarrow 2CH_3ONa + H_2$$



फीनोल क्षारों के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं क्योंकि वे अधिक अम्लीय होते हैं।



ऐल्कोहल यह अभिक्रिया नहीं प्रदर्शित करते हैं। एल्कोहल कार्बाक्सिलिक अम्ल के साथ उत्प्रेरक, खनिज अम्लों की उपस्थिति में अभिक्रिया करके एस्टर, RCOOR बनाते है। उदाहरणार्थ,

$$\underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{CH_3-\underset{\overset{|}{O}}{C}-O-H} + \underset{\text{एथेनाल}}{C_2H_5OH} \xrightarrow{\text{सांद्र } H_2SO_4} \underset{\text{एथिल एथेनोएट}}{CH_3-\underset{\overset{||}{O}}{C}-OC_2H_5} + H_2O$$

आक्सीकरण : प्रायमिक तथा द्वितीयक ऐल्कोहल सामान्य आक्सीकरण जैसे क्रोमियम ट्राईआक्साइड पोटैशियम परमैगनेट तथा पोटैशियम डारक्रोमेट के द्वारा आसामी ऐल्डीहाइड में तथा द्वितीयक ऐल्कोहल कीटोन में आक्सीकृत होते हैं।

क्योंकि ये अधिक अम्लीय हैं।

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{CrO_3} CH_3CHO$$

ऐथेनल (एल्डीहाइड)

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3 \xrightarrow{CrO_3} CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}}-CH_3$$

2–प्रोपेनोन कीटोन

ऐल्डिहाइड और भी सरलता से आक्सीकरण करके कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते है। कीटोन का आक्सीकरण आसानी से नहीं होता है। प्रबल आक्सीकारकों के साथ वे कार्बोक्सिलिक अम्ल के मिश्रण में आक्सीकृत हो जाते हैं।

$$CH_3CHO \xrightarrow{(O)} CH_3COOH$$

$$CH_3COCH_2CH_3 \xrightarrow{(O)} CH_3COOH + CH_3CH_2COOH$$

ऐल्कोहॉल के वाष्प को भी 573 K तक गर्म किए गए कापर पर प्रवाहित करने पर वे आक्सीकृत हो जाते हैं। इस प्रक्रिया को जिसमें एक अणु ऐल्कोहल से एक अणु हाइड्रोजन निकलता है, डिहाइड्रोजनीकरण (dehydrogenation) कहते हैं।

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[573\ K]{Cu} CH_3CHO + H_2$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3 \xrightarrow[573\ K]{Cu} CH_3CO-CH_3 + H_2$$

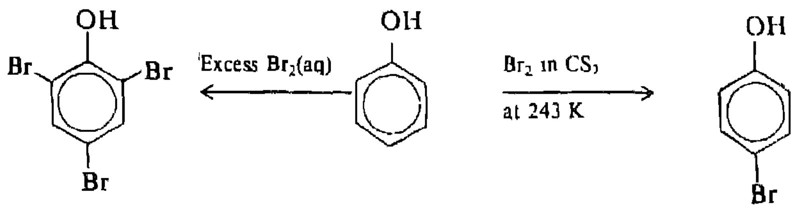
तृतीयक ऐल्कोहल आक्सीकरण के प्रति प्रतिरोधक होते हैं। इसके अतिरिक्त वे निर्जलीकरण के फलस्वरूप ऐल्कीन देते हैं।

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-OH \xrightarrow[573\ K]{Cu} CH_3-\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{||}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}} + H_2O$$

ऐल्काहलो के ऑक्सीकरण गुण का प्रयोग प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहलो कों पहचानने में करते है।

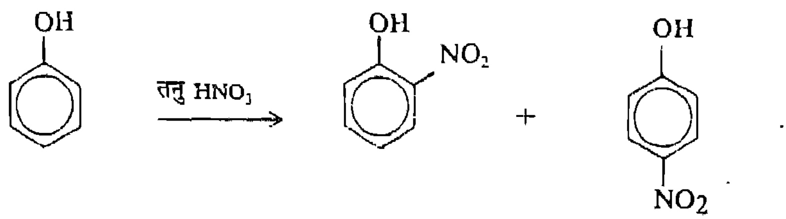
फीनोल में वलय प्रतिस्थापन : फीनोल के बेन्जीन वलय मे प्रतिस्थापन से आर्थो तथा पैरा प्रतिस्थाई उत्पाद बनते हैं।

(i) हैलोजनीकरण : फीनोल ब्रोमोकरण पर विभिन्न प्रकार के उत्पाद देते हैं जो अभिक्रिया की दशाओं पर निर्भर करते हैं।

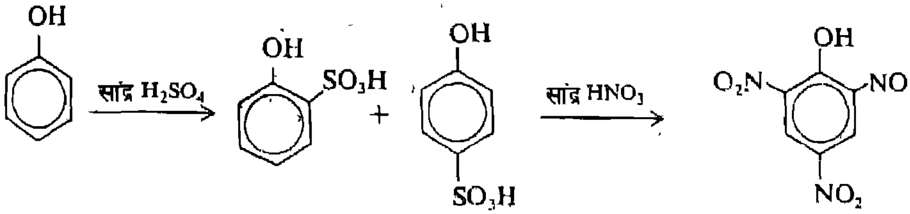


2, 4, 6-ट्राइब्रोमोफीनोल फीनोल 4-ब्रोमोफीनोल

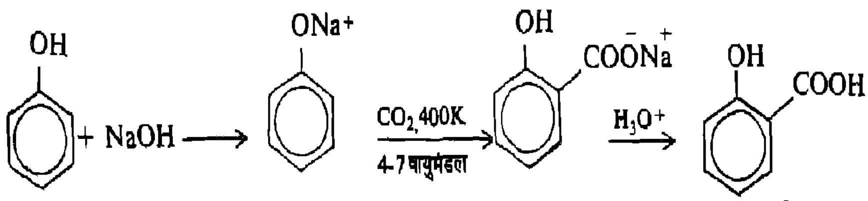
(ii) नाइट्रीकरण : तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ फीनोल के नाइट्रीकरण पर 2 नाइट्रो एवं 4 नाइट्रो का मिश्रण प्राप्त होता हैं। फीनोल के सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिक्रिया कराने के पश्चात् सांद्र नाइट्रिक अम्ल से फिर अभिक्रिया कराने पर 2, 4, 6-ट्रीनाइट्रोफीनोल प्राप्त होता हैं।



2-नाइट्रोफीनोल (आर्थो) 4-नाइट्रोफीनोल (पैरा)

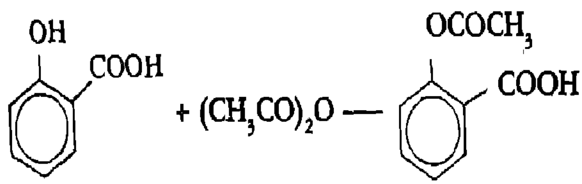


(iii) कोल्बे अभिक्रिया (Kolbe's reaction) : कार्बन डाइआक्साइड के साथ सोडियम फीनोक्साइड के अभिक्रिया से बने उत्पाद का अम्लीकरण करने पर हाइड्राक्सीबेंजोइक अम्ल प्राप्त होता है। इसको सैलसिलिक अम्ल से भी जाना जाता है।



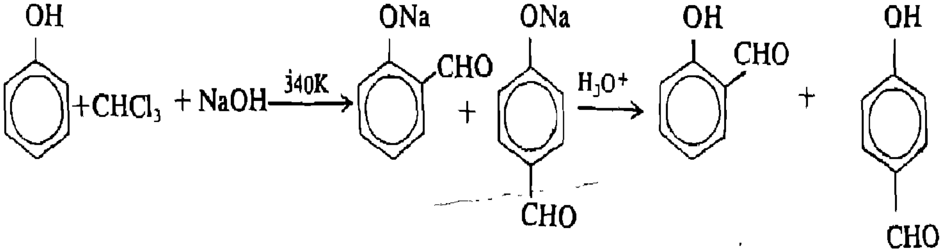
हाइड्राक्सीबेंजोइक अम्ल
अथवा सैलमिलिक अम्ल

सैलसिलिक अम्ल, 2–एसीटाक्सीबेंजोइक अम्ल (ऐस्पिरिन) के निर्माण के लिए प्रारम्भिक पदार्थ है।



2–एसीटाक्सी बेंजोइक अम्ल (ऐस्पिरिन)

(iv) रीमर-टीमन अभिक्रिया (Reimer Tiemann reaction) : 340 K पर जलीय क्षार की उपस्थिति में फीनोल के क्लोरोफार्म के साथ अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद का जल अपघटन करने पर आर्थो-हाइड्राक्सीबेन्जैल्डिहाइड (सैलिसिल ऐल्डिहाइड) तथा पैरा हाइड्राक्सीबेन्जैल्डिहाइड का मिश्रण प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को रीमर टीमन अभिक्रिया कहते हैं।



आर्थो- हाइड्राक्सीबेन्जैल्डिहाइड (सैलिसिल ऐल्डिहाइड)

पैरा हाइड्राक्सी बेन्जैल्डिहाइड

फ्रेंकोइस-अगस्ते विक्टर ग्रिन्यार (1871-1935)



फ्रेंकोइस-अगस्ते-विक्टर ग्रिन्यार

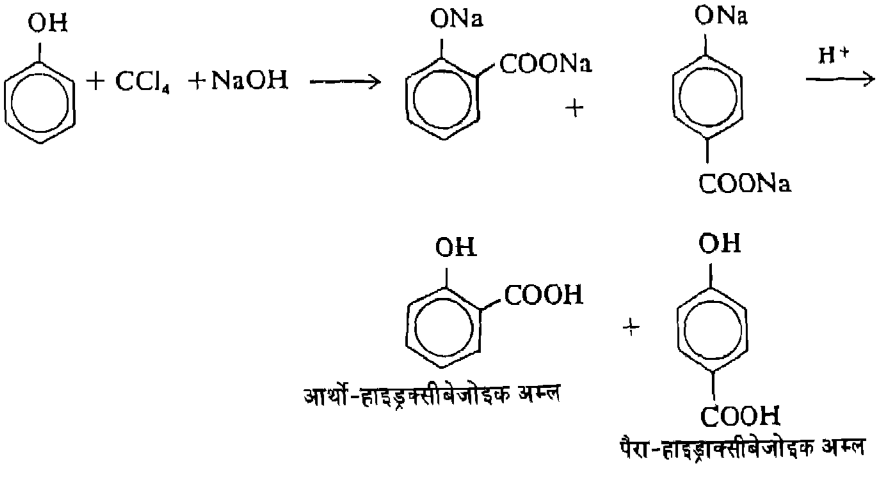
फ्रेंकोइस-अगस्ते-विक्टर ग्रिन्यार चैरवर्ग (फ्रांस) में 6 मई, 1871 को पैदा हुए थे। ग्रिन्यार अपने मातृ स्थान पर सैकेण्डरी स्कूल में भर्ती हो गए तथा वहां अपने सहविद्यार्थियों में स्वयं ही अपनी पहचान बना ली थी। 1883 से 1887 तक प्रत्येक वर्ष उनके प्रयत्नों को सर्वोत्तम पुरस्कार से सम्मानित किया जाता रहा।

ग्रिन्यार ने यह आविष्कार किया कि शुष्क ईथर की उपस्थिति में मैगनीशियम सामान्य ताप पर हैलोजनीकृत एल्किल के साथ अभिक्रिया करता है तथा उस अभिक्रिया की जो प्रायोगिक तौर पर पूरी हो चुकी हैं, में ईथर में विलेय मैगनीशियम के कार्बनिक यौगिक बनते हैं। मिश्रित कार्बोमैगनीशियम यौगिकों पर यह फार्मिक अम्लों का प्रयोग अम्लों, एल्कोहलों तथा हाइड्रोकार्बनों के संश्लेषण में उपयोगी है।

1912 में उनको कार्बोमैगनीशियम यौगिकों के आविष्कार के लिए रसायन विज्ञान का नोबेल पुरस्कार दिया गया। 41 वर्ष की आयु मे, ग्रिन्यार वह युवा थे जो नोबेल पुरस्कार विजेता बने।

ग्रिन्यार ने संश्लेषण कार्बनिक रसायन में बहुत कार्य किया। 13 दिसम्बर 1935 को 64 वर्ष की अवस्था में उनका देहावसान हो गया।

रीमर-टीमन अभिक्रिया का एक उदाहरण जलीय एल्कली की उपस्थिति में फीनोल की कार्बन ट्रेटाक्लोराइड के साथ अभिक्रिया है। आर्थो-हाइड्राक्सीबेंजोइक अम्ल तथा पैरा-हाइड्राक्सीबेंजोइक अम्ल का मिश्रण बनता है।



आर्थो-हाइड्रक्सीबेजोइक अम्ल

पैरा-हाइड्राक्सीबेजोइक अम्ल

7.5 व्यापारिक तौर पर महत्वपूर्ण ऐल्कोहॉल तथा फीनोल

मेथेनाल : मेथेनाल जिसको काष्ठ स्पिरिट (wood spirit) भी कहते हैं, व्यापारिक तौर पर कार्बन मोनोक्साइड के उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकरण से तैयार किया जाता है। कार्बन मोनोआक्साइड तथा हाइड्रोजन के मिश्रण को 573 K तक गर्म किए गए उत्प्रेरक के ऊपर 200 वायुमंडलीय दाब पर प्रवाहित किया जाता है। उत्प्रेरक में कापर जिंक तथा क्रोमियम के आक्साइड होते हैं। कच्चे पदार्थ $(CO + H_2)$ को या तो भाप-अंगार गैस अथवा मेथेन के आंशिक आक्सीकरण से प्राप्त किया जाता है।

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{573K, 200 वायुमंडल}]{\text{उत्प्रेरक}} CH_3OH$$

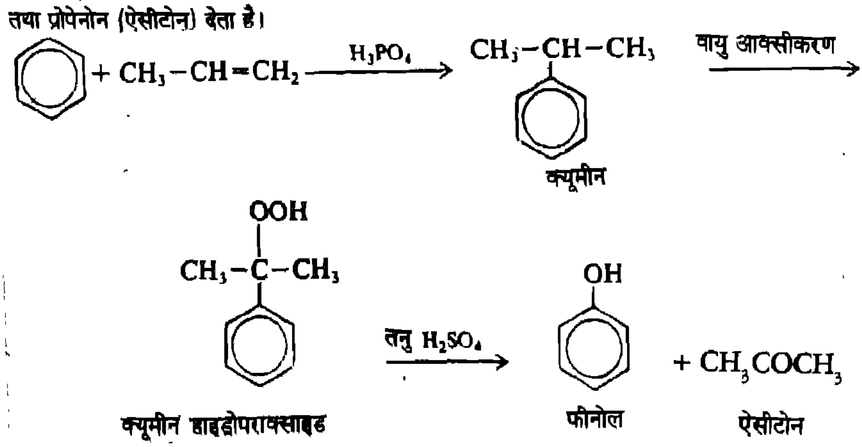
मेथेनॉल रंगहीन द्रव है। जिसका क्वथनांक 337 K है यह अत्यधिक विषैली है। इसका उपयोग पेन्ट, वार्निश के लिए विलायक के रूप में तथा मुख्यतया फार्मल्डिहाइड जो कि संश्लेषित रेजिन बनाने के काम करता है, के बनाने में करते हैं।

एथेनॉल : एथेनॉल का व्यापारिक तौर पर निर्माण एथीन के जलयोजन द्वारा करते हैं। अनेक लोग इसको पीने के लिए अवैध तरीके से नशीले अभिकर्मक के रूप में प्रयोग करते हैं। उसमें मेथेनॉल मिलाकर यह मानक खपत के लिए अयोग्य हो जाता है।

परिशुद्ध ऐल्कोहल : यह 100% एथेनाल है। कार्बोहाइड्रेट के किण्वन से प्राप्त एथेनाल में जल होता है। एथेनाल के जलीय विलयन के प्रभाजी आसवन से स्थिर क्वथनांक वाला (स्थिरक्वाथी) मिश्रण (azeotropic mixture) बनता है जिसमें 95% एथेनाल होता है। बेन्जीन की थोड़ी मात्रा मिलाकर पुन: आसवन करने पर परिशुद्ध ऐल्कोहल प्राप्त किया जा सकता है। प्रथम अंश में जल, एथेनॉल तथा बेन्जीन होता है। जब सम्पूर्ण जल निकल जाता है, तब दूसरे बचे हुए अंश में बेन्जीन तथा एथेनॉल होता है। अन्त में शुद्ध एथेनॉल के अन्तिम अंश प्राप्त होता है।

एथेनॉल एक रंगहीन द्रव है। जिसका क्वथनांक 351 K होता है। इसका उपयोग पेन्ट में विलायक के तौर पर तथा कई कार्बन यौगिकों के निर्माण में होता है।

फीनॉल : फीनॉल को व्यापारिक तौर पर क्यूमीन (2—फेनिल प्रोपेन) से तैयार किया जाता है। क्यूमीन को पहले बेन्जीन तथा प्रोपीन द्वारा फ्रीडल क्राफ्ट्स अभिक्रिया से तैयार करते हैं। तब इसको वायु आक्सीकरण द्वारा क्यूमीन हाइड्रोपरआक्साइड में परिवर्तित करते हैं। जलीय अम्ल से अभिक्रिया कराने पर यह फीनॉल तथा प्रोपेनोन (ऐसीटोन) देता है।



फीनॉल का उपयोग प्लास्टिक, रेजिन कीटनाशक तथा रंग बनाने में होता है। यह एक प्रतिरोधी (antiseptic) है जिसका सर्वप्रथम उपयोग किया गया।

1, 2 एथेनडाइऑल (एथिलीन ग्लाइकाल) $\begin{array}{c} CH_2OH \\ CH_2OH \end{array}$: 1, 2 एथेनडाइऑल को प्रयोगशाला में एथीन पर क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट की अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है।

$$3CH_2 = CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ OH \end{array} - \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ OH \end{array} + 2MnO_2 + 2KOH$$

एथीन के एपाक्सीएथेन में आक्सीकरण के पश्चात् 473 K पर भाप द्वारा अपघटन से इसको प्राप्त किया जाता है।

$$CH_2 = CH_2 + O_2 \longrightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} \xrightarrow[H_2O]{473\ K} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ OH \end{array} - \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ OH \end{array}$$

1, 2 एथेनडाइऑल एक रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनांक उच्च (470 K) होता है। उच्च क्वथनांक दो हाइड्राक्सिल समूहों के मध्य अत्यधिक हाइड्रोजन बन्ध के कारण होता है।

1, 2, 3 प्रोपेनट्राईआल (ग्लिसरॉल अथवा ग्लिसरीन) $\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$

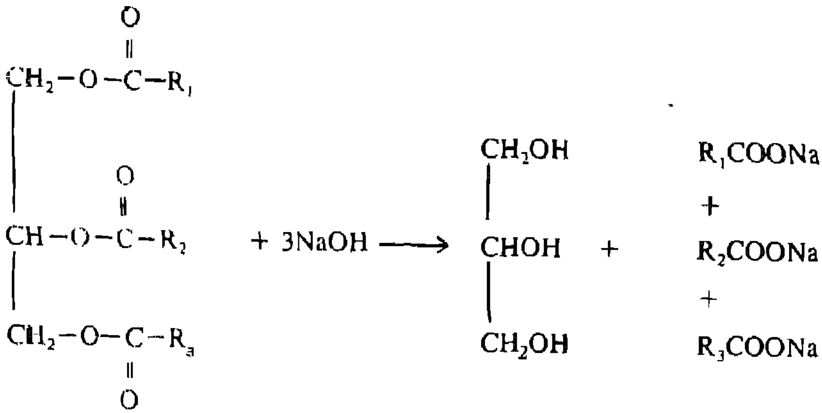
ग्लिसरॉल विभिन्न पौधों तथा जानवरों से प्राप्त तेल व वसा में पाया जाता है। तेल तथा वसा उच्च आण्विक संहति के कार्बोक्सिल अम्ल वाले ग्लिसरॉल के एस्टर हैं। ग्लिसरॉल के एस्टर ग्लिसराइड कहलाते हैं।

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - \overset{\overset{O}{||}}{C} - R_1 \\ | \\ CH - O - \overset{\overset{O}{||}}{C} - R_2 \\ | \\ CH_2 - O - \underset{\underset{O}{||}}{C} - R_3 \end{array}$$

एक तेल अथवा वसा (ग्लिसराइड)

R_1, R_2, R_3 उच्च आणविक संहति वाले ऐलकिल समूह (C_{12} से C_{18}) हैं।

ग्लिसरॉल मुख्यतया क्षार की उपस्थिति में ग्लिसरॉइड के जल अपघटन द्वारा प्राप्त किए जाता है।



ग्लिसराल साबुन

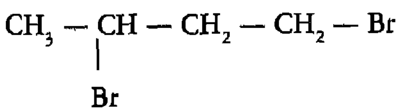
इस अभिक्रिया का उपयोग साबुन के निर्माण में होता है। इसलिए, ग्लिसरॉल साबुन उद्योग में उपउत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

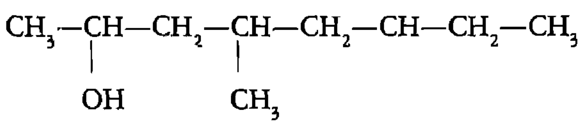
ग्लिसरॉल एक रंगहीन, श्यान (viscous) तथा आद्रताग्राही (hygroscopic) द्रव है। इसका क्वथनांक 563 K होता हैं। यह जल के साथ मिश्रणीय होता है। यह स्वाद में मीठा होता है।

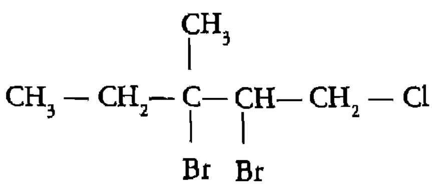
ग्लिसरॉल का उपयोग (अ) पालीएस्टर जिसको ग्लिप्टाल कहा जाता है तथा (ब) ग्लिसरिल नाइट्रेट के विरचन में किया जाता है। ग्लिसरिल डाइनाइट्रेट तथा ग्लिसरिल ट्राई नाइट्रेट का कीजलगूर (Kieselgyhr) (सांद्र पृथ्वी) पर अवशोषण से बनने वाला मिश्रण डाइनामाइट है जिसका उपयोग विस्फोटक के रूप में किया जाता है। ग्लिसरॉल का उपयोग खाद्य पदार्थों के संरक्षक तथा मृदकारी अभिकर्मक के रूप में किया जाता है। इसका प्रयोग दवाईयों तथा श्रृंखला का समान बनाने की प्रक्रियाओं में किया जाता है।

अभ्यास

7.1 निम्न यौगिकों का आइ.यू.पी. ए.सी. नाम दीजिए।

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) $$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - OH$$

(v) $$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - Cl$$

7.2 निम्न परिवर्तन कैसे किए जाते हैं ?

(i) प्रापेनाल का 1-ब्रोमोप्रोपेन में

(ii) 1-ब्यूटेन का 1-क्लोरोप्रोपेन में

(iii) बेन्जीन का ब्रोमोबेंजीन में

(iv) 1-क्लोरोप्रोपेन का 1-प्रोपेनाल में

(v) 2-मेथिल-1 पेंटीन का 2-मेथिल 2-पेन्टेनाल में

(vi) एथीन का एथेनाल में

(vii) 1-आयोडोप्रोपेन का प्रोपीन में

(viii) ब्रोमोएथेन का मेथिल मैगनीशियम ब्रोमाइड में

(xi) क्लोरोबेंजीन का फीनॉल में

(x) फीनोल का फेनिल एथेनोएट में

7.3 ब्रोमोएथेन की निम्न के साथ अभिक्रिया कराने पर बने प्रभावी उत्पादों के नाम लिखिए।

(i) जलीय एल्कली

(ii) शुष्क ईथर में सोडियम धातु

(iii) एल्कोहालीय पोटैशियम हाइड्राक्साइड विलयन

(iv) मैगनीशियम तथा एथेनाल

(v) एमीनोएथेन

7.4 नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन तथा 2. इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन से आप क्या समझते हैं।

7.5 34 ग्राम 1-आयोडोप्रोपेन की ऐथेनालयुक्त KOH के साथ अभिक्रिया पर बनने वाले प्रोपीन ($CH_3CH = CH_2$) का द्रव्यमान बताइए, यदि 56% उपलब्धता हो ?

7.6 निम्न को बढ़ते हुए क्वथनांक के क्रम में लिखिए :

(i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Br$

(ii) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$

(iii) $$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CH_2 - OH$$

(iv) $$CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_3$$

7.7 प्रोपेनाल से आयोडोफार्म कैसे बनाएंगे ? अभिक्रिया दीजिए।

7.8 जब 1-प्रोपेनाल की निम्न से अभिक्रिया होती है। अभिक्रियाओं के समीकरण दीजिए।

(i) भट्टी में HBr के आधिक्य

(ii) सांद्र H_2SO_4 की अल्प मात्रा

(iii) अम्लीकृत $KMnO_4$

(iv) $SOCl_2$

(v) उत्पादों के आइ.यू.पी.ए.सी. नाम भी लिखिए।

7.9 फीनोल के अम्लीय लक्षण को कैसे समझाएंगे ?

7.10 प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक एल्कोहलों में पहचान कराने वाली अभिक्रियाएँ दीजिए।

7.11 एथेनाल का फीनोल से कैसे पहचान करेंगे ?

7.12 क्या होता है जब 2-ब्रोमोप्रोपेन की निम्न से अभिक्रिया कराई जाती है।

(i) लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में

(ii) उत्प्रेरक निकेल की उपस्थिति में

(iii) सिल्वर नाइट्रेट

(iv) अमोनिया

7.13 निम्न अभिक्रियाओं के उत्पादों की संरचनाएं दीजिए :

(i) ब्रोमोनबेंजीन का नाइट्रीकरण

(ii) फीनोल का सल्फोनीकरण

(iii) जलीय ब्रोमीन जल के साथ फीनोल अभिक्रिया

(iv) फीनोल की तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ अभिक्रिया

(v) क्लोरोबेंजीन की उच्च ताप तथा दाब पर NaOH के साथ अभिक्रिया

7.14 परम एल्कोहॉल 2. मेथिलिकृत स्प्रिट तथा 3. विकृतिकृत स्प्रिट (denatured spirit)

7.15 एल्कोहलों के क्वथनांक उसी आणविक संहति के हैलोएल्केन से क्यों उच्च होते हैं ?

7.16 ग्लीसराइड क्या है ? ग्लीसरॉल व्यापारिक तौर पर कैसे प्राप्त की जाती है।

7.17 एथेनाल का व्यापारिक पैमाने पर विरचन कैसे करते हैं ?

एकक 8

क्रियात्मक समूह पर आधारित कार्बनिक रसायन—II

ORGANIC CHEMISTRY BASED ON FUNCTIONAL GROUP-II

(ईथर, ऐल्डिहाइड कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा उनके व्युत्पन्न)

कार्बनिक संश्लेषण में उत्तेजना, साहस एवं
चुनौती के साथ, महान कला भी हो सकती है
—आर.बी. वुडवर्ड

उद्देश्य

इस एकक में, हम सीखेंगे—

- ईथर, ऐल्डिहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा उनके व्युत्पन्नों में आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) पद्धति के अनुसार नामकरण ;
- उपरोक्त वर्ग के यौगिकों के विरचन की विधियाँ ;
- यौगिकों के भौतिक गुणधर्मों में विभिन्नताएँ तथा उनकी संरचनाओं में सहसम्बन्ध स्थापित करना ;
- उपरोक्त वर्ग के यौगिकों के रासायनिक गुणधर्म ;
- कार्बोक्सिलिक अम्लों की प्रबलता तथा उनके संरचनाओं में सहसम्बंध ;

इस एकक में हम, निम्नलिखित वर्ग के कार्बन यौगिको के रसायन का अध्ययन करेंगे :

नाम	साधारण संरचनात्मक सूत्र	क्रियात्मक समूह
(अ) ईथर	$R-O-R'$	$-O-$
(ब) ऐल्डिहाइड	$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>C=O$	$-\underset{\displaystyle H}{\underset{\vert}{C}}=O$
(स) कीटोन	$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>C=O$	$>C=O$
(द) कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं उनके व्युत्पन्न		
(i) अम्ल	$R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	$-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$
(ii) ऐसिल हैलाइड	$R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-X$ (X = F, Cl, Br, I)	$-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-X$
(iii) ऐसिड एनहाइड्राइड	$(R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}})_2O$	$-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-$
(iv) एस्टर	$R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-OR$	$-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-O-$
(v) ऐमाइड	$R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-NH_2$	$-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-NH_2$

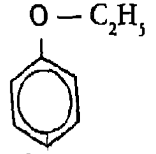
8.1 ईथर

8.1.1 नामकरण

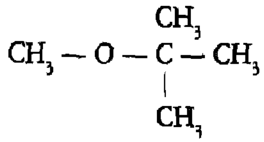
ईथरों का नामकरण ईथर शब्द के पहले दो एल्किल समूहों के नाम रखकर करते हैं।

$C_2H_5 - O - C_2H_5$

डाइ एथिल ईथर

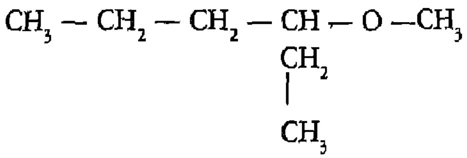


एथिल फिनाइल ईथर



मेथिल टराशियरी ब्यूटिल ईथर

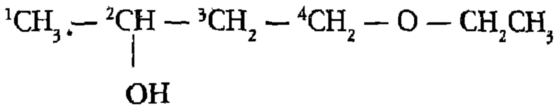
आई. यू.पी.ए.सी. (IUPAC) पद्वति के अनुसार, ईथरों को एल्केनों का एल्कॉक्सी व्युत्पन्न कहा जाता है। ईथरों के नामकरण के समय ईथरी आक्सीजन को छोटे एल्किल समूह के साथ रखा जाता है।



मेथाक्सी हैक्सेन

$CH_3O - CH_2 - CH_2 - OCH_3$

1, 2-डाइ मेथाक्सी एथेन



4—इथॉक्सी–2–ब्यूटेनोल

ईथर तब सममित (symmetrical) होते हैं जब दोनों एल्किल समूह समान हों। यदि दोनों एल्किल समूह भिन्न हों तब वे असममित (unsymmetrical) होते हैं।

8.1.2 विरचन की विधियाँ

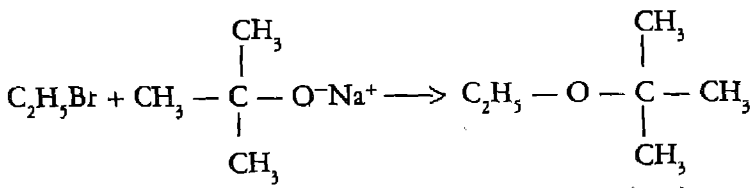
ईथर के विचरन की दो सामान्य विधियाँ हैं।

(i) विलियमन्स का संश्लेषण (Williamson's Synthesis) : सोडियम तथा एल्कोहल से बने सोडियम एल्काक्साइड के साथ एल्किल हैलाइड की अभिक्रिया कराई जाती है। इस अभिक्रिया में ऐल्कॉक्साइड समूह के द्वारा हैलोजन परमाणु का नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन (nucleophilic substitution) होता है।

$$2R' - OH + 2Na \longrightarrow 2R' - O^- Na^+ + H_2$$

$$R - X + R' - O^-Na^+ \longrightarrow R - O - R' + NaX$$

इस अभिक्रिया का प्रयोग सममित तथा असममित दोनों प्रकार के ईथरों को बनाने के लिए किया जा सकता है। असममित ईथरों जैसे एथिल टराशियरी ब्युटिल ईथर साधारण हैलाइड तथा एक बड़े एल्किल अथवा एरिल समूह वाले एल्काक्साइड अभिकारक हैं।



एथिल टरशियरी ब्युटिल ईथर

उपरोक्त ईथर को टरशियरी ब्युटिल क्लोराइड और सोडियम इथाक्साइड से नहीं बनाया सकता है। वे ईथर की अपेक्षा एल्कीन को वरीयता देते हैं।

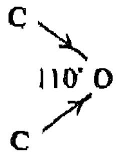
(ii) ऐल्कोहालों का निर्जलीकरण :413K पर सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में ऐल्कोहलों के निर्जलीकरण से ईथर बनता है। इस अभिक्रिया में दो एल्कोहल अणुओं से जल का एक अणु निकल जाता हैं। (देखें खण्ड 7.4.6)

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 413K} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

उच्च ताप पर, ऐल्कीन बनता है। यह विधि असममित ईथरों के निर्माण के लिए उपयुक्त नहीं है।

8.1.3 ईथर का भौतिक गुणधर्म

ईथर में C — O — C बन्ध कोण लगभग 110° का होता है। परिणामस्वरूप ईथर में नेट द्विध्रुव आघूर्ण होता है। यह तब भी होता है जब वे सममित होते हैं। डाइमेथिल ईथर का द्विध्रुव आघुर्ण 1.3 D होता है।



ईथर ऐल्कोहल के समावयवी होते हैं। ऐल्कोहलों के विपरीत, ईथरों में कोई भी अन्तराण्विक हाइड्रोजन बन्ध के द्वारा आणविक संगुणन नहीं होता है। ऐसा इसलिए होता हैं क्योंकि ईथरों में कम ध्रुवता के कारण किसी भी प्रकार का हाइड्रोजन बन्ध नहीं बनता है। इसीलिए ईथरों का क्वथनांक समावयी एलकोहलों से तो कम होता है परन्तु समान आण्विक संहति वाले एल्कोहलों के समीप होता है (सारणी 8.1)।

सारणी 8.1

यौगिक	*क्वथनांक* (K)
n—ब्यूटेन	273
n—पेन्टेन	309
n—डाइएथिल ईथर	308
n—ब्यूटिल एल्कोहल	390

8.1.4 रासायनिक गुणधर्म

ईथर क्रियात्मक समूह (— O —) एल्कोहॉल तथा फीनाल के क्रियात्मक समूह (— OH) की तुलना में निष्क्रिय होता है। यद्यपि दोनों समूहों में आक्सीजन परमाणु के पास इलेक्ट्रॉनों का एकांकी युग्म होता है। ईथर की कुछ अभिक्रयाएँ नीचे दी गई हैं :

(i) अम्लों द्वारा विदलन (cleavage by acid) : उच्च ताप पर प्रबल अम्लों के साथ ईथर का विदलन होता है, जिसमें एक C — O — C बन्ध टूटता है। सामान्यतया, इस अभिक्रिया के लिए हाइड्रोजन आयोडाइड अथवा हाइड्रोजन ब्रोमाइड का प्रयोग किया जाता है।

$$R - O - R + HX \longrightarrow R - X + R - OH$$

प्रारम्भ में, उत्पाद ऐल्किल आयोडाइड तथा ऐल्कोहल का मिश्रण होता हैं। ऐल्कोहल दूसरे हाइड्रोजन हैलाइड अणु के साथ ऐल्किल हैलाइड् बनाने के लिए भी अभिक्रिया कर सकता है।

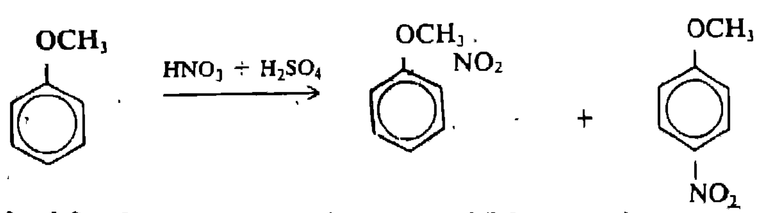
$$R - OH + HX \longrightarrow R - X + H_2O$$

इस अभिक्रिया में ईथर का अम्ल द्वारा प्रोटानीकरण होता है। तत्पश्चात् प्रोटानीकृत ईथर पर हैलाइड आयन के द्वारा नाभिकस्नेही आक्रमण (nucleophilic attack) होता है तथा एल्कोहल अणु में प्रतिस्थापन होता है।

$$R - O - R + H^+ \longrightarrow R - \overset{\displaystyle H}{\underset{+}{O}} - R \xrightarrow{-X} R - X + R - OH$$

हाइड्रोजन हैलाइड के साथ ऐरिल ऐल्किल ईथर का विदलन सदैव फीनोल तथा एक अणु ऐल्किल हैलाइड में होता है। इसमें फेनिल हैलाइड़ तथा एल्कोहाल नहीं बनता है।

(ii) ऐरोमैटिक ईथर में वलय प्रतिस्थापन : ऐरोमैटिक ईथर में बेंजीन वलय के आर्थो तथा पैरा स्थान पर इलेक्ट्रोनस्नेही प्रतिस्थापन होता है। उदाहरणार्थ, मेथिल फेनिल ईथर आर्थो तथा पैरा नाइट्रोयौगिकों का मिश्रण तब देता है, जब इसकी अभिक्रिया सान्द्र नाइट्रिक तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ होती हैं।



मिथिल फेनिल ईथर अथवा ऐनिसोल — मेथिल-2—नाइट्रो फेनिल ईथर — मेथिल-4-नाइट्रोफेनिल ईथर

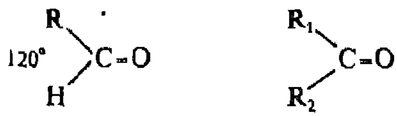
उपयोग :—

डाइथिल ईथर अम्ल, गोंद, रेजिन इत्यादि के लिए औद्योगिक विलायक का काम करता है। इसको निष्कर्षण

विलायक (extraction solvent) के तौर पर इस्तेमाल करते हैं। इसका प्रयोग शल्यचिकित्सा में निश्चेतक (anaesthetic) के रूप में भी होता हैं। यद्यपि इसका आजकल उतना अधिक प्रयोग नहीं होता है, जैसा कि पहले होता था।

8.2 ऐल्डिहाइड तथा कीटोन

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन कार्बोनिल समूह (> C = O) वाले यौगिक हैं।



ऐल्डिहाइड   कीटोन

कार्बोनिल समूह से जुड़ने वाले ऐल्किल समूह R, R_1 तथा R_2 ऐलिफैटिक अथवा ऐरामैटिक हो सकते हैं। ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के सामान्य सूत्र क्रमशः RCHO तथा R_1R_2CO हैं। कार्बोनिल समूह C = O में एक सिग्मा (σ) तथा पाई (π) बन्ध होता है। कार्बोनिल कार्बन sp^2 संकरित (σp^2 hybridised) होता है। इसलिए, कार्बोनिल कार्बन के तीनों बन्ध समतलीय (planar) तथा ट्राइगोनल (trigonal) होते हैं। इनमें बन्ध कोण 120° होता हैं।

8.2.1 नामकरण

(i) ऐल्डिहाइड : ऐल्डिहाइड के रूढ़ नाम (trivial name) को संगत अम्लों में इक अम्ल ('ic' acid)

सारणी 8.2

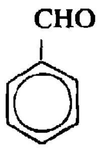
आण्विक सूत्र	*IUPAC नाम*	*रूढ़ नाम*
HCHO	मेथेनल	फार्मल्डीहाइड
CH_3-CHO	एथेनल	ऐसीटएल्डिहाइड
CH_3-CH_2-CHO	प्रोपेनाल	प्रोपेनल्डीहाइड
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CHO$	2–मेथिल ब्यूटेनल	α मेथिल ब्यूटिरिल्डीहाइड
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2CHO$	3-मेथिल ब्यूटेनल	β—मेथिल ब्यूटरिलडीहाइड

को ऐल्डिहाइड द्वारा स्थानांतरित करके पाया जा सकता है। ऐल्डिहाइड में शाखाओं को ग्रीक अक्षर: α, β, γ, σ इत्यादि से इंगित किया जाता है। α कार्बन —CHO समूह से जुड़ा होता है।

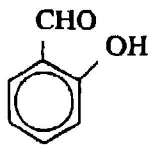
$$C^{\gamma}-C^{\beta}-C^{\alpha}-CHO$$

आई यू पी ए सी (IUPAC) पद्धति के अनुसार सबसे लम्बी शृंखला जिसमें —CHO समूह होता है, को मूल हाइड्रोकार्बन से जाना जाता है तथा ऐल्डिहाइड का नामकरण संगत alkane के 'e' को 'al' से स्थानांतरित कर पाया जाता है। सबसे लम्बी शृंखला में —CHO समूह के कार्बन को क्रमांक 1 देते हैं। कुछ ऐल्डिहाइडों के नाम सारणी 8.2 में दिये गये हैं।

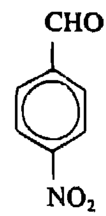
ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड में, —CHO समूह सीधे ऐरोमैटिक वलय से जुड़ता है। बेंजीन वलय में प्रतिस्थाईयों का स्थान अनुलग्न आर्थो मेटा तथा पैरा अथवा संख्याओं के द्वारा इंगित किया जाता है।



बेन्जल्डिहाइड



2- हाइड्राक्सीबेंजल्डिहाइड
अथवा
आर्थो-हाइड्राक्सीबेंजल्डिहाइड



4- नाइट्रोबेंजल्डिहाइड
अथवा
p- नाइट्रोबेंजल्डिहाइड

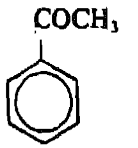
(ii) कीटोन : सरल कीटोनों का नाम कार्बोनिल समूह से जुड़े एल्किल समूह के नाम के आधार पर रखा जाता है। एल्किल समूह के नाम के साथ शब्द 'कीटोन' जोड़ देते हैं। उदाहरणार्थ, $CH_3COC_2H_5$ को मेथिल एथिल कीटोन कहते हैं।

आई यू पी ए सी (IUPAC) पद्धति के अनुसार कार्बोनिल समूह वाले सबसे लम्बी शृंखला को मूल संरचना के समान मानते हैं। इस शृंखला में गिनती इस प्रकार करते हैं कि कार्बोनिल समूह को निम्नतम संख्या मिले। कीटोन के नाम को मौलिक एल्केन के 'e' को 'one' से स्थानांतरित-करके लिया जाता है। कार्बोनिल समूह तथा प्रतिस्थाइयों का स्थान संख्याओं द्वारा निर्दिष्ट किए जाते हैं। कुछ कीटोनों के नाम सारणी 8.3 में दिए गए हैं।

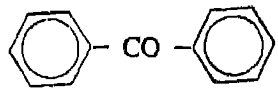
सारणी 8.3

आण्विक सूत्र	*आई यू पी ए सी नाम* (IUPAC)	रूढ़ नाम
CH_3COCH_3	प्रोपेनोन	एसीटोन
$CH_3 - \underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCOCH_3$	3-मेथिल 2-ब्यूटेनोन	मेथिल आईसोप्रोपिल कीटोन
$CH_3\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCO\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}H - CH_3$	2,4-डाइमेथिल 3-पेन्टेनोन	डाइआइसोप्रोपिल कीटोन

ऐरोमैटिक कीटोन का नाम फीनोन रखते हैं, जैसा कि नीचे वर्णन किया गया है।



एसीटोफीनोन



बेंजोफीनोन

8.2.2. विरचन की सामान्य विधियाँ

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के निर्माण की कुछ सामान्य विधियां नीचे दी गई हैं :

(i) ऐल्कोहलों से : (अ) आक्सीकरण द्वारा—ऐल्डिहाइड तथा कीटोन को क्रमशः प्राथमिक एवं द्वितीयक एल्कोहलों के आक्सीकरण द्वारा बनाया जाता है (खण्ड 7.4.6. देखें)। सामान्य तौर पर प्रयोग में आने वाले आक्सीकारक पोटैशियम परमैगनेट तथा पोटैशियम डाइक्रोमेट हैं।

$$CH_3\,CH_2\,OH \xrightarrow{(O)} CH_3\,CHO$$

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \xrightarrow{(O)} CH_3\,COCH_3$$

ऐल्डिहाइड आगे आक्सीकरण द्वारा सुविधापूर्वक कार्बोक्सलिक अम्ल बनाते हैं। इसीलिए अल्कोहलों का ऐल्डीहाइड में आक्सीकरण नियंत्रित परिस्थितयों में करते हैं।

(ख) विहाइड्रोजनीकरण (Dehydrogenation) द्वारा—इस प्रक्रिया में एल्कोहाल वाष्प को धात्विक उत्प्रेरक जैसे सिल्वर तथा कापर पर प्रवाहित करते हैं। प्राथमिक एल्कोहल एल्डिहाइड देता है तथा द्वितीयक एल्कोहल कीटोन देता है।

$$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{Cu/573\ K} CH_3 - CHO$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \xrightarrow{Cu/573\ K} CH_3\,COCH_3$$

(ii) कार्बोक्सिलिक ऐसिड क्लोराइड से—एसिड क्लोराइड को उत्प्रेरित हाइड्रोजनीकरण द्वारा ऐल्डिहाइड में परिवर्तित किया जाता है। बेरियम सल्फेट के ऊपर फैला हुआ पैलेडियम उत्प्रेरक का कार्य करता है। इस अभिक्रिया को रोजनमुण्ड अपचयन (Rosenmund's reduction) कहते हैं।

$$R - CO - Cl + H_2 \xrightarrow{Pd/Ba\,SO_4} RCHO + HCl$$

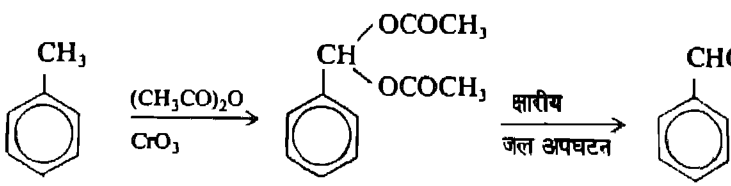
$$C_6H_5—CO—Cl + H_2 \xrightarrow{Pd/Ba\,SO_4} C_6H_5\,CHO + HCl$$

(iii) ऐल्कीनों के ओज़ोनीकरण द्वारा— ऐल्कीनों के ओज़ोनीकरण तथा उनके फिर ज़िंक तथा जल द्वारा अपचयन से एल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों वर्गों के मिश्रण मिलते हैं (ग्याहरवीं कक्षा, भाग 2)।

8.2.3. ऐरोमैटिक कार्बोनिल यौगिक

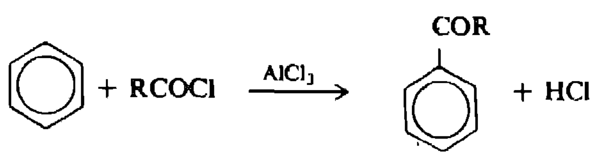
ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड तथा कीटोन को सामान्यतया निम्न विधियों द्वारा बनाया जाता है। ये विधियां ऐलिफैटिक श्रेणी पर लागू होती हैं।

(i) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन जिनमें मेथिल समूह साइड शृंखला में होते हैं, आक्सीकरण पर बेंन्जल्डिहाइड देते हैं। बेंजल्डीहाइड का और आक्सीकरण एल्डीहाइड समूह को एसीटिक ऐन्हाइड्राइड द्वारा अनाक्सीय व्युत्पन्नों में बदलकर रोका जा सकता है।



(ii) हाइड्राक्सी समूह वाले ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड को रीमर टिमैन अभिक्रिया (Riemer Tiemann's reaction) से बनाया जाता है। (देखें खण्ड 7.4.6.)।

(iii) ऐरोमैटिक कीटोन को फ्रिडेल क्राफ्ट्स अभिक्रिया (Friedel Crafts reaction) जिसमें एरोमैटिक हाइड्रोकार्बन की क्रिया निर्जल ऐल्यूमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति में ऐसिड क्लोराइड के साथ कराते हैं, से बनाया जाता है। [यह अभिक्रिया इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन (electrophilic substitution) क्रिया का उदाहरण है]।



8.2.4. भौतिक गुणधर्म

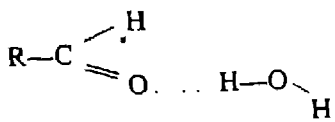
ऐल्डिहाइड तथा कीटोन ध्रुवीय कार्बोनिल समूह के कारण ध्रुवीय प्रकृति के होते हैं। इसलिए उनका क्वथनांक

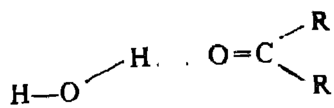
सारणी 8.4

यौगिक	*क्वथनांक* (K)
n – पेन्टेन	309
1 – पेन्टेनेल	374
2 – पेन्टेनोन	375
1 – पेन्टेनाल	411
n – पेन्टेनोइक अम्ल	460

समान आण्विक संहति के अध्रुवीय यौगिकों की तुलना में उच्च होता है। ये एल्डिहाइड तथा एल्कोहल के समान अन्तराण्विक हाइड्रोजन बन्ध नहीं बनाते क्योंकि इन यौगिकों में हाइड्रोजन केवल कार्बन परमाणु से जुड़े होते हैं। इसलिए उनके क्वथनांक संगत एल्कोहलों तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों की तुलना में कम होते हैं। (सारणी 8.4)।

न्यून एल्डिहाइड तथा कीटोन सदस्य (मेथेनेल, ऐथेनेल, प्रोपेनोन) जल में विलेय होते है। यह विलेयता विलेय तथा जल के अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बन्ध के कारण होती है। जैसे जैसे एल्किल समूह का आकार बढ़ता है, जल में उनकी विलेयता घटती जाती है। एल्डीहाइड तथा कीटोन कार्बनिक विलायकों में स्वतंत्र रूप से विलेय हैं।





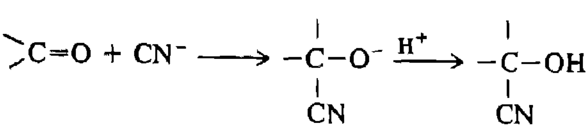
8.2.5. रासायनिक गुणधर्म

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की अधिकतर अभिक्रियाएं सामान्य कार्बोनिल समूह के उपस्थिति के कारण समान होती हैं। कार्बोनिल समूह कार्बन के सापेक्ष आक्सीजन के अधिक विद्युतऋणात्मकता के कारण ध्रुवीय हो जाता है। इस प्रकार कार्बन तथा आक्सीजन के मध्य इलेक्ट्रान की स्थिति आक्सीजन परमाणु की ओर होती है। समूह की वास्तविक संरचना $>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ कार्बोनिल होती है इसलिए एल्डिहाइड तथा कीटोन में नाभिकस्नेही कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण करते हैं।

एल्डिहाइड कीटोनों की अपेक्षा नाभिकस्नेही अभिक्रियाओं के प्रति अधिक अभिक्रियाशील होते हैं ऐसा इलेक्ट्रॉनों को प्रतिकर्षित करने वाले (+ I) एल्किल समूहों के प्रेरणात्मक (inductive) प्रभाव के कारण होता है। कीटोनों में कार्बोनिल कार्बन पर दो एल्किल समूहों की उपस्थिति के कारण धनात्मक आवेश घट जाता है। इससे नाभिकस्नेही समूहों के आक्रमण की प्रवृत्ति घट जाती है। वृहद् समूह जैसे तृतीयक ब्यूटिल के कार्बोनिल कार्बन पर उपस्थिति से C = O की अभिक्रियाशीलता घट जाती है इसका कारण त्रिविम विन्यासी बाधा (steric hindrance) है।

(i) योगात्मक अभिक्रियाएँ : एल्डिहाइड तथा कीटोन में कार्बन आक्सीजन द्विबन्ध पर नाभिकस्नेही योग होता है।

(अ) हाइड्रोजन सायनाइड का योग : हाइड्रोजन सायनाइड कार्बोनिल यौगिकों से सायनोहाइड्रिन बनाने के लिए योगात्मक अभिक्रियाएँ देते हैं। तनु अम्ल की पोटैशियम अथवा सोडियम सायनाइड पर अभिक्रिया से मिश्रण में हाइड्रोजन सायनाइड बनता है। अभिक्रिया नाभिकस्नेही CN^- के आक्रमण से शुरु होती है।



सायनोहाइड्रिन

(ब) सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइट का योग : सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइट कार्बोनिल यौगिक के साथ योगात्मक अभिक्रियाएं देते हैं जिससे क्रीस्टलीय योगात्मक उत्पाद बनते हैं।

$$>C=O + NaHSO_3 \longrightarrow -\underset{SO_3H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-O^-Na^+ \xrightarrow{\text{प्रोटान ट्रांसफर}} -\underset{SO_3^-Na^+}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-OH$$

योगात्मक यौगिक

हाइड्रोजन बाइसल्फाइट योगात्मक यौगिकों को फिर से मौलिक ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन में परिवर्तित कर सकते हैं। इसके लिए उत्पाद को तनु अम्ल अथवा क्षार के साथ अभिक्रिया कराते हैं।

$$>\underset{SO_3^-Na^+}{\underset{|}{C}}-OH \xrightarrow{HCl} >C=O + SO_2 + NaCl + H_2O$$

$$>\underset{SO_3^-Na^+}{\underset{|}{C}}-OH \xrightarrow{NaOH} >C=O + Na_2SO_3 + H_2O$$

बाइसल्फाइट योगात्मक यौगिकों का प्रयोग ऐल्डिहाइड तथा कीटोनों के पृथक्करण, शोधन तथा अभिलक्षणीकरण में होता है।

(स) ग्रीन्यार अभिकर्मक का योग : ग्रीन्यार अभिकर्मक (RMgX) एल्डिहाइड तथा कीटोन के साथ योगात्मक अभिक्रिया के फलस्वरूप ऐल्कोहल देते हैं (एकक 7)।

(द) ऐल्कोहलों का योग : केवल ऐल्डिहाइड न कि कीटोन शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड की उपस्थिति में अभिक्रिया करके डाईएलकाक्सी यौगिक (dialkoxy compounds) बनते हैं, जिनको एसीटल (acetal) कहते हैं। इस अभिक्रिया में, एल्कोहाल का एक अणु एल्डिहाइड के एक अणु के साथ अभिक्रिया करता है जिससे हेमीएसीटल (hemiacetal) बनता है जो एक अस्थाई यौगिक है। इसमें एल्कोहल तथा दूसरे क्रियात्मक समूह होते हैं यह एक और एल्कोहल के साथ अभिक्रिया करके एसीटल बनाता है।

$$R-\overset{H}{\overset{/}{C}}\underset{O}{\underset{\backslash\backslash}{}} + R-OH \xrightarrow{\text{शुष्क } HCl \text{ गैस}} R-\underset{OR}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OH$$

हेमीएसीटल

$$R-\underset{OR}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OH + R-OH \xrightarrow{\text{शुष्क } HCl \text{ गैस}} R-\underset{OR}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OR + H_2O$$

एसीटल

(इ) अमोनिया व्युत्पन्नों का योग : अमोनिया तथा इसके व्युत्पन्न जिनमें $-NH_2$ समूह ($NH_2 - Z$ जहाँ $Z = -OH, -NH_2, -NH\ C_6H_5 - NH\ CO\ NH_2$ होते है) होता है, ऐल्डिहाइड तथा कीटोनों के कार्बोनिल समूह के साथ योगात्मक अभिक्रिया होती हैं। योगात्मक यौगिक एक अणु जल खो देता है जिससे $> C = N -$ समूह वाले यौगिक बनते हैं। इनमें अधिकांश यौगिक क्रीस्टलीय होते हैं तथा इनका प्रयोग ऐल्डिहाइडों तथा कीटोनों के अभिलक्षणन (Characterisation) के लिए होता है। इनमें से कुछ अभिकर्मक तथा उत्पाद निम्न समीकरणों में दिया गया है।

$$\underset{\text{कीटोन (अथवा ऐल्डिहाइड)}}{R - \overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C} - R^1} + \underset{\text{अमोनिया}}{NH_2 - Z} \rightarrow R - \overset{\overset{\displaystyle NZ}{||}}{C} - R^1 + H_2O$$

आक्सीन का बनना

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \!\!> C = O + \underset{\text{डाइहाइड्राक्सिलेमीन}}{NH_2OH} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{एथेनेल आक्सिम}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix} = N - OH} + H_2O$$

फेनिल हाइड्रोजन का बनना

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \!\!> C = O + \underset{\text{फेनिल हाइड्राजीन}}{H_2N\ NH\ C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{एथेनेल फेनिल हाइड्रोजन}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix} = NH\ H\ C_6H_5} + H_2O$$

(ii) आक्सीकरण : ऐल्डिहाइड आसानी से कार्बोक्सिलिक अम्ल में आक्सीकृत होता है। इसके लिये इनकी, क्रिया सामान्य आक्सीकारक जैसे पोटैशियम परमैगनेट तथा डाइक्रोमेट के साथ कराई जाती है। इस प्रकार बने कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऐल्डिहाइड के समान ही संख्या में कार्बन परमाणु होते हैं।

$$R - CHO \xrightarrow{(O)} R\ COOH$$

कीटानों को आसानी से आक्सीकृत नहीं कर सकते। प्रबल दशाओं (vigorous conditions) में, इनके आक्सीकरण में $C - C$ बन्ध का विदलन होता है, जिससे कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण प्राप्त होता है तथा इनमें मौलिक कीटोन से कार्बन परमाणुओं की संख्या कम होती है।

$$R-{}^{1}CH_2-{}^{2}\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-{}^{3}CH_2-R \xrightarrow{(O)} RCOOH + RCH_2COOH$$

$C_1 - C_2$ बन्ध के विदलन द्वारा

अथवा $RCH_2\,COOH + R'COOH$

$C_2 - C_3$ बन्ध के विदलन

इस प्रकार आक्सीकरण अभिक्रिया निम्न अभिकर्मकों के प्रयोग से ऐल्डिहाइडों को कीटोन से पहचानने में काम आता है। इन दशाओं में, कीटोन आक्सीकृत नहीं होते हैं।

(अ) टॉलेन अभिकर्मक (Tollen, Reagents) : यह अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन है। टॉलेन अभिकर्मक से एल्डिहाइडों के आक्सीकरण में सिल्वर आयन को धात्विक सिल्वर में अपचयित होते हैं तथा परखनली के आंतरिक दीवारों पर चमकीला सिल्वर दर्पण बनता है। इस आक्सीकरण में क्षारीय माध्यम की आवश्यकता होती है तथा अविलेय सिल्वर आक्साइड के अवक्षेपण (precipitation) को अमोनियम द्वारा रोका जाता है जो विलेय जटिल यौगिक बनाता है।

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3OH^- \longrightarrow RCOO^- + 2Ag + 2H_2O + 4NH_3$$

(ब) फेहलिंग विलयन (Fehling Solution) : फेहलिंग विलयन सोडियम पोटेशियम टारटरेट के साथ क्षारीय कापर (II) आयन का जटिल यौगिक होता है। ऐल्डिहाइड कापर (II) को Cu (I) में अपचयित करते हैं तथा कापर (I) आक्साइड अवक्षिप्त होता है।

$$RCHO + 2\,Cu^{2+} + 5\,OH^- \rightarrow RCOO^- + Cu_2O + 3\,H_2O$$

(iii) अपचयन : अपचायक जैसे लिथियम ऐल्युमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$), सोडियम बोरोहाइड्राइड ($NaBH_4$) तथा उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण कीटानों को क्रमशः प्राथमिक तथा द्वितीयक एल्कोहलों में अपचयित करते हैं।

$$R-CHO \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2-OH$$

$$RCO-R^1 \xrightarrow{LiAlH_4} R-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-R^1$$

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन को अमलगमित जिंक तथा सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा संगत हाइड्रोकार्बनों में अपचयित किया जाता है (क्लीमेन्सन्स अपचयन Clemmensen reduction) अथवा इनकी अभिक्रिया हाइड्राजीन (hydrazine) के साथ कराने के बाद पोटैशियम हाइड्राक्साइड तथा ग्लाइकाल के साथ कराई जाती है। (वुल्फकिश्नर अपचयन Wolffkishner reduction)।

$$R\,CHO + 4\,(H) \xrightarrow{Zn/HCl} RCH_3 + H_2O$$

$$R - CH = O \xrightarrow{NH_2NH_2} RCH = N - NH_2 \xrightarrow[\text{ग्लाइकाल}]{KOH} R - CH_3 + N_2$$

(iv) ऐल्डाल संघनन : ऐल्डिहाइड तथा कीटोन जिनमें कम से कम एक हाइड्रोजन परमाणु होता है, तनु एल्कली के साथ संघनन अभिक्रियाएँ देते है, जिससे β हाइड्राक्सी ऐल्डिहाइड तथा β हाइड्राक्सी कीटोन बनता है। इस प्रकार का संघनन ऐल्डोल संघनन के नाम से जाना जाता है।
β – हाइड्राक्सी ऐल्डिहाइड तथा β हाइड्राक्सी कीटोन में बहुत आसानी से निर्जलीकरण होता है, क्योंकि इस प्रकार बने असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक संयुग्मन (conjugation) के कारण बिल्कुल स्थाई होते हैं।

$$CH_3\,CHO + CH_3\,CHO \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{एल्डाल}}{CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2\,CHO}$$

$$\xrightarrow{\text{उष्मा}} \underset{\text{2-ब्यूटीनल अथवा क्रोटोनल्डीहाइड}}{CH_3 - CH = CH - CHO}$$

(v) कैनिजारो अभिक्रिया : ऐल्डिहाइड जिनमें ∝ हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता है। [जैसे ∝ (HCHO, C_6H_5CHO)] स्वयं आक्सीकरण तथा अपचयन अभिक्रियाएँ (असमानुपात disproportionation) देते हैं। ऐसा सांद्र एल्कली के साथ अभिक्रिया कराने पर होता है। इसमें, ऐल्डिहाइड का एक अणु ऐल्कोहाल में अपचयित होता है तथा दूसरा अम्ल में आक्सीकृत होता है। इस प्रकार ऐल्कोहल तथा कार्बोक्सिल के लवण का मिश्रण प्राप्त होता है।

$$2\,HCHO \xrightarrow{NaOH} CH_3\,OH + HCOO^-Na^+$$

$$2\,C_6\,H_5\,CHO \xrightarrow{NaOH} C_6H_5\,CH_2\,OH + C_6H_5\,COO^-\,Na^+$$

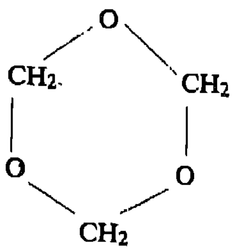
8.2.6 औद्योगिक तौर पर महत्वपूर्ण कुछ कार्बोनिल यौगिक

कुछ औद्योगिक तौर पर महत्वपूर्ण कार्बोनिल यौगिक मेथेनाल ऐथेनाल बैन्जिल्डिहाइड तथा प्रोपेनोन हैं।
मेथेनेल (फॉर्मेल्डीहाइड) . इसको कापर उत्प्रेरक की उपस्थिति मेथेनाल के आक्सीजन द्वारा आक्सीकरण से बनाया जाता है।

$$2\,CH_3\,OH + O_2 \xrightarrow[825-875\,K]{Cu_4} 2\,HCH\,O + 2\,H_2O$$

फार्मेल्डीहाइड (क्वथनांक 252 K) कमरे के ताप पर गैस है तथा यह तीव्रतापूर्वक त्रिलक (trimer),

ट्राइआक्सेन (Trioxane) तथा बहुलक पैराफार्मल्डीहाइड (Paraformaldelyde) बनाता है। इनके जलीय विलयन भी उपलब्ध है, जैसे (फार्मालीन formaline)। फार्मालीन जैविक प्रतिदर्शों के लिए रोगाणुनाशक एवं परिरक्षक का कार्य करता है। मेथेनाल का प्रयोग बेकेलाइट रेजिन तथा दूसरे बहुलको के निर्माण में होता है।



ट्राईआक्सेन

$$-\!\!\left(CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O\right)\!\!-_n$$

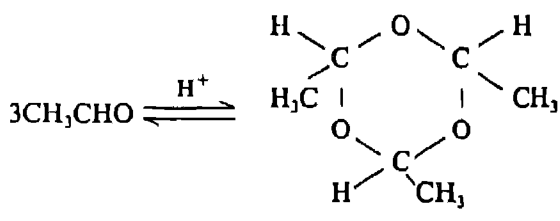
पैराफार्मल्डीहाइड

ऐथेनल (ऐसीटएल्डिहाइड) को उच्च ताप पैमाने पर ऐसीटलीन के उत्प्रेरक मर्करी आयनों की उपस्थिति में जलायोजन से बनाया जाता है। हाल ही में इसको पैलेडियम लवणों की उपस्थिति में एथीन के आक्सीकृत जलायोजन (oxidative hydration) से प्राप्त किया गया।

$$HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3\,CHO$$

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{Pd^{2+}} CH_3\,CHO$$

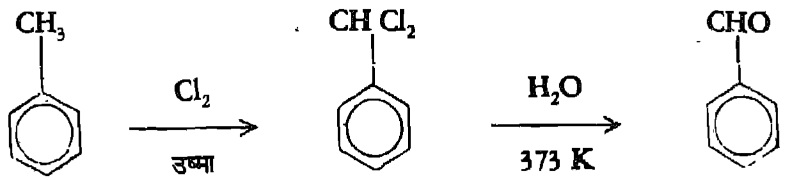
एथेनेल का भी मेथेनल के समान त्रिलककीरण (trimerisation) तथा बहुलकीकरण (polymerisation) होता है।



पैराल्डीहाइड

बेंजल्डिहाइड को टालूईन के पार्श्व शृंखला पर बेंजीलिडीन क्लोराइड में क्लोरोनीकरण तथा जल अपघटन

कराने पर यह प्राप्त होता है। इसका व्यापक उपयोग सुगन्धित पदार्थों के (perfumery Industry) उद्योगों में होता है।



बेंजिलिडीन क्लोराइड बेंजलडीहाइड
क्लोराइड

8.3 कार्बोक्सिलिक अम्ल

कार्बन यौगिक जिनमें कार्बोक्सिल समूह $-C{\scriptstyle(=O)}OH$ होता है, कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते हैं।

कार्बोक्सिल समूह, हाइड्राक्सिल समूह के साथ जुड़ा होता है, इसलिए इसका नाम कार्बोक्सिल (कार्बो से कार्बोनिल) तथा आक्सिल से हाइड्राक्सिल रखा जाता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऐलिफैटिक (R – COOH) अथवा ऐरोमैटिक (Ar – COOH) हो सकता है यह कार्बोक्सिल समूह से जुड़ने वाले ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह पर निर्भर करता है। ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल के उच्च समरूप ($C_{12} - C_{18}$) प्राकृतिक वसा जैसे एस्टरों मे पाए जाते हैं, इसलिए इनको वसा अम्ल से जाना जाता है।

8.3.1 नामकरण

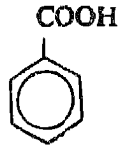
कार्बोक्सिलिक अम्लों के रुढ़ नाम इनके प्रकृति में स्रोत अथवा उद्‌गम पर आधारित हैं, उदाहरणार्थ फार्मिक अम्ल को सर्वप्रथम लाल चींटीओं से प्राप्त किया गया (लैटिन कार्मिका Formica) का अर्थ चींटी है। प्रतिस्थाईयों की श्रृंखला में स्थान को ग्रीक अक्षर α, β, तथा γ इत्यादि से विशिष्ट किया जाता है। कार्बोक्सिल समूह के पास वाले कार्बन को α कार्बन कहा जाता है।

आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) पद्धति के अनुसार, कार्बोक्सिल समूह वाले दीर्घ श्रृंखला यौगिक मूल हाइड्रोकार्बन कहा जाता है। अन्त के संगत एल्केन के अम्ल से स्थानांतरित कर दिया जाता है प्रतिस्थाइयों के स्थान को संख्याओं द्वारा इंगित किया जाता है। कार्बोक्सिल समूह वाले कार्बन को सदैव 1 संख्या दिया जाता है। कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के रूढ़ तथा आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) नाम सारणी 8.5 में दिए गए है।

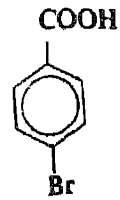
सारणी 8.5

आण्विक सूत्र	*आइ यू पी ए सी नाम*	*रूढ़ नाम*
HCOOH	मेथोनोइल अम्ल	फार्मिक अम्ल
CH_3COOH	एथेनोइल अम्ल	ऐसीटिक अम्ल
CH_3CH_2COOH	प्रोपेनोइल अम्ल	प्रोपिआनिक अम्ल
$CH_3CH_2CH(Br)COOH$	2-ब्रोमोब्यूटेनोइक अम्ल	α–ब्रोमोब्यूटरिक अम्ल
$CH_3CH(CH_3) - CH(CH_3)\,COOH$	2,3—डाइमेथिल ब्यूटेनाइक अम्ल—	

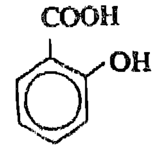
ऐरोमैटिक अम्लों के नाम बैन्जोइक अम्लों के नाम पर आधारित हैं।



बैन्जोइक अम्ल



4-ब्रोमो बैन्जोइक अम्ल
अथवा
p-ब्रोमोबैन्जोइक अम्ल



2-हाइड्राक्सीबैन्जोइक अम्ल
अथवा
O-हाइड्राक्सीबैन्जोइक अम्ल
(सैलसिलिक अम्ल)

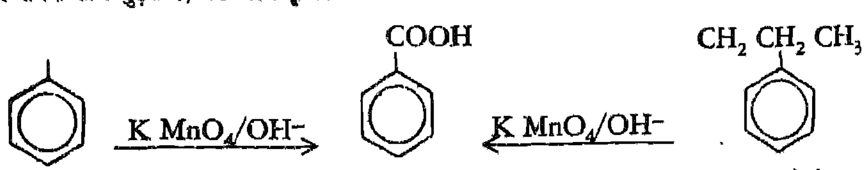
8.3.2 विरचन की विधियाँ

कार्बोक्सिलिक अम्लों के संश्लेषण की कुछ प्रमुख विधियाँ नीचे दी गई हैं।

(i) प्राथमिक ऐल्कोहलों तथा ऐल्डिहाइडों से : प्राथमिक ऐल्कोहलों तथा ऐल्डिहाइडों को तेजी से अम्लीय अथवा क्षारीय आक्सीकारक पौटेशियम परमैगनेट अथवा डाइक्रोमेट द्वारा संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल में आक्सीकृत करते हैं।

$$\underset{\text{1-ब्युटेनल}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH} \xrightarrow{KMnO_4/OH^-} \underset{\text{ब्युटेनल}}{CH_3-CH_2-CH_2-CHO} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{Butanoic acid}}{CH_3CH_2CH_2COOH}$$

(ii) ऐल्किल बैन्जीन से : ऐरोमैटिक अम्लों को ऐल्किल बैन्जीनों के क्षारीय पोटेशियम परमैगनेट द्वारा आक्सीकरण से प्राप्त करते हैं। जैसे हम ग्यारहवीं कक्षा में पढ़ चुके हैं, – COOH समूह बैन्जीन वलय पर सर्वदा सीधे जुड़ते हैं, यह पार्श्व श्रृंखला पर निर्भर नहीं करता है।



टालूईन बेंजोइक अम्ल प्रोपिल बेंजीन

(iii) नाइट्राइलों से : सायनाइड समूह ($-C \equiv N$) वाले यौगिकों को नाइट्राइल (nitriles) कहते हैं। नाइट्राइलों के अम्ल अथवा क्षार द्वारा जल अपघटन से कार्बोक्सिलिक अम्ल बनते हैं (एकक 9)।

$$R-C \equiv N \xrightarrow[\text{(ii) } OH^-]{\text{(i) } H_3O^+} RCOOH$$

(iv) ग्रीन्यार अभिकर्मकों से : ग्रीन्यार अभिकर्मकों की कार्बन डाइआक्साइड से अभिक्रिया द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है।

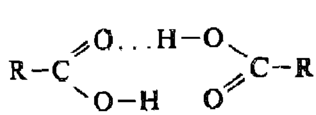
$$C_2H_5MgBr + CO_2 \longrightarrow C_2H_5CO_2MgBr \xrightarrow{H_2O} C_2H_5-COOH + MgOHBr$$

8.3.3 भौतिक गुणधर्म

जैसा कि इनकी संरचनाओं से स्पष्ट है, कार्बोक्सिलिक अम्ल ध्रुवीय यौगिक हैं जो हाइड्रोजन बंध बनाते हैं। यह तथ्य इनके भौतिक गुणों के रूप में स्पष्ट होता है।

ऐलिफैटिक अम्लों में, न्यून सजाती (C_4 तक) पानी के साथ मिश्रणीय हैं जबकि उच्च सदस्य हाइड्रोकार्बन भाग के प्रभावी होने के कारण प्रयौगिक तौर पर अविलेय होते हैं। बैंजोइक अम्ल, सरलतम ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल ठंडे जल में लगभग अविलेय होता है क्योंकि हाइड्रोकार्बन भाग ध्रुवीय भाग पर प्रभावी होता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल कम ध्रुवीय विलायक जैसे ईथर, ऐल्कोहल तथा बैंजीन में विलेय होते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्वथनांक समान आण्विक संहति वाले ऐल्कोहलों (प्रोपिल ऐल्कोहल क्वथनांक 370 K, ऐसिटिक अम्ल के क्वथनांक 391 K की तुलना में उच्च होता हैं जिससे डाइमर बनता है जिनमें दो अम्ल अणु दो हाइड्रोजन बंध से बंधे होते हैं।



हाइड्रोजन बन्धन

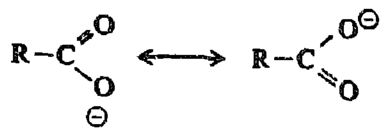
ऐसे डाइमर का अस्तित्व ऐसिटिक अम्ल के बैन्जीन में विलयन में तब स्पष्ट होता है जब संकुलन गुण के प्रेक्षण से निर्धारित आण्विक संहति 60 के बजाए 120 आता है। बैन्जोइक अम्ल तथा अधिकांश दूसरे ऐरोमैटिक अम्ल ठोस हैं क्योंकि इनकी प्रकृति ध्रुवीय होती है तथा ये उच्च आण्विक संहति वाले हैं।

8.3.4 रासायनिक गुणधर्म

(i) अम्लता : कार्बनिक यौगिक जिनका अध्ययन हम अब तक किए है उनमें कार्बोक्सिलिक सबसे अधिक आम्लीय हैं। फिर भी वे नाइट्रिक अम्लों, सल्फ्यूरिक तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्लों, खनिज अम्लों की अपेक्षा दुर्बल अम्ल हैं। जलीय विलयन में, कार्बोक्सिलिक अम्ल कार्बोक्सिलेट एनायन तथा हाइड्रोनियम आयन के साथ साम्य में होते हैं। जैसा कि नीचे दिया गया है।

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

कार्बोक्सिलेट आयन अनुनाद द्वारा स्थायित्व ग्रहण करते हैं।



साम्य पर घटकों की सांद्रता निम्न व्यंजक द्वारा सम्बन्धित होती है।

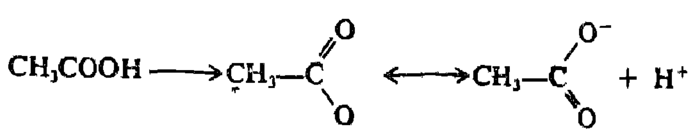
$$k_a = \frac{[RCOO^-]\,[H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

साम्य नियतांक K_a को अम्लता अथवा वियोजन नियतांक कहते हैं। K_a के अधिक मान के साथ अम्ल की प्रबलता बढ़ती जाती है। अम्लता की अधिक सामान्य इकाई pK_a है। $pK_a = -\log pK_a$ कुछ अम्लों के pK_a तथा pK_a मान सारणी 8.6 में दिए गए हैं।

सारणी 8.6

आण्विक सूत्र	*Ka*	*pKa*
HCOOH	17.7×10^{-5}	3.75
CH_3COOH	1.75×10^{-5}	4.76
$Cl - CH_2COOH$	1.36×10^{-5}	2.87
$Cl_2 - CHCOOH$	5530×10^{-5}	1.26
$Cl_3 - C\,COOH$	23200×10^{-5}	0.64

अब हमें यह समझना चाहिए कि कार्बोक्सिलिक अम्ल की ऐलिफेटिक श्रृंखला पर उपस्थिति प्रतिस्थाई अम्लता को प्रभावित करते हैं। प्रतिस्थायी जो अम्ल की अपेक्षा ऋणायनों को अधिक स्थायित्व प्रदान करते अम्लों की अम्लता को बढ़ाते हैं। वे प्रतिस्थायी जो एनायनों को अम्लों की अपेक्षा अधिक स्थाईत्व प्रदान करते हैं, अम्लता को घटाते हैं। अब हमें एसिटिक अम्ल तथा क्लोरोएसिटिक अम्ल से बने ऋणायनों को समझना चाहिए।



$$Cl-CH_2-COOH \longrightarrow Cl-CH_2-C(=O)O^- \longleftrightarrow Cl-CH_2-C(O^-)=O + H^+$$

एसिटिक आयन की तुलना में क्लोरोएसिटेट आयन में इलेक्ट्रान लेने वाले क्लोरीन परमाणु की प्रकृति कार्बोनिल परमाणु के कार्बन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम करने की होती है। इस प्रकार ऋणात्मक आवेश अस्थिर हो जाते हैं। इस प्रकार क्लोरोएसिटिक अम्ल ऐसिटिक अम्ल की तुलना में प्रबल अम्ल हैं। ऐल्किल श्रृंखला में विद्युत ऋणात्मक समूह के बढ़ने से अम्ल की अम्लता बढ़ती है।

क्लोरोएसीटिक अम्ल क्लोरीन परमाणु ऐसीटिक अम्ल में हाइड्रोजन परमाणु की तुलना में O—H बंध को दुर्बल बनाते हैं। यह प्रक्रिया क्लोरीन परमाणु के अत्यधिक विद्युत ऋणात्मकता के कारण इलेक्ट्रॉनों को अपनी तरफ आकर्षित करने से सम्पन्न होती है।

(ii) अपचयन : कार्बोक्सिलिक अम्लों को प्राथमिक ऐल्कोहलों में $LiAlH_4$ की 'अभिक्रिया' द्वारा अपचयित करते हैं।

$$RCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2OH$$

(iii) क्रियात्मक समूह के व्युत्पन्नों में रूपान्तरण : ऐसिड क्लोराइड, ऐनहाइड्राइड, एस्टर और ऐमाइड को कार्बोक्सिलिक अम्लों का क्रियात्मक व्युत्पन्न कहते हैं। ये सभी व्युत्पन्न समूह के कार्बोक्सिल समूह द्वारा स्थानान्तरण पर बनते हैं। इनके निर्माण तथा अभिक्रियाओं के बारे में खण्ड 8.4 में दिया गया है।

(iv) विकार्बोक्सिलीकरण (decarboxylation) : कार्बोक्सिल अम्ल का विकार्बोक्सीलीकरण (decarboxylation) तब होता है जब उनके सोडियम लवणों को सोडालाइम (NaOH + CaO) के साथ गर्म किया जाता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल का विकार्बोक्सिलीकरण इनकी संरचना पर निर्भर करता है।

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-ONa + NaOH \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} CH_4 + Na_2CO_3$$

जब दो कार्बोक्सिल समूह एक ही कार्बन परमाणु से जुड़े होते हैं, तब केवल गर्म करने पर ही विकार्बोक्सिलीकरण हो जाता है।

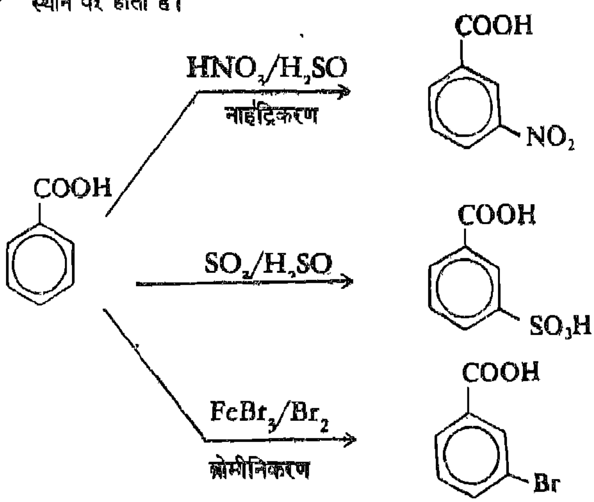
$$H_2C(COOH)_2 \xrightarrow{415-435\ K} CH_3COOH + CO_2$$

मैलोनिक अम्ल

कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्षारीय धातु लवणों में विद्युत अपघटन कराने से विकार्बोक्सिलीकरण होता है (कोल्बे वैद्युत अपघटन, ग्यारहवीं कक्षा की पुस्तक देखें)।

$$2CH_3COO^-K^+ \xrightarrow[\text{वैद्युत अपघटन}]{\text{जलीय विलयन में}} CH_3-CH_3 + 2CO_2 \text{ (ऐनोड पर)} + 2KOH + H_2 \text{ (कैथोड पर)}$$

(v) ऐरोमैटिक अम्लों में वलय प्रतिस्थापन : बेंजोइक अम्ल में कार्बोक्सिल समूह इलेक्ट्रान ग्रहण करने वाली समूह है और इसलिए यह मेटा *(m⁻)* दैशिक होता है। बैन्जोइक अम्ल में इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन मेटा स्थान पर होता है।



3-नाइट्रो बेंजोइक अम्ल

3-सल्फोबेंजोइक अम्ल

3-ब्रोमोबेंजोइक अम्ल

8.3.5 कुछ औद्योगिक रूप से महत्वपूर्ण कार्बोक्सिलिक अम्ल :

मेथेनोइक अम्ल, ऐथेनाइक अम्ल, बैन्जोइक अम्ल, 1—2 बैन्जीन डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल तथा 1, 4 बेंजीनकार्बोक्सिलीक अम्ल औद्योगिक तौर पर महत्वपूर्ण कार्बोक्सिलीक अम्ल हैं।

मेथेनोइक अम्ल (फार्मिक अम्ल) : इसको 473 K पर कार्बन मोनोआक्साइड की सोडियम हाइड्राक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है। स्वतंत्र अम्ल को सोडियम लवणों के अम्लीकरण द्वारा प्राप्त करते हैं। मेथेनोइक अम्ल का उपयोग चमड़ा तथा विद्युतलेपन उद्योगों में होता है।

$$NaOH + CO \xrightarrow[473\ K]{10\ atm} HCOONa \xrightarrow{H^+} HCOOH$$

मेथेनोइक अम्ल का उपयोग ऐमीन तथा प्लास्टिक रबर तथा रेशम उद्योगों में किया जाता है।

ऐथेनोइक अम्ल, (एसीटिक अम्ल) : लनु ऐसिटिक अम्ल सिरका है तथा इसको शीरे के जीवाणुविक आक्सीकरण द्वारा प्राप्त करते हैं। शुद्ध रूप में इसको ऐथेनाल के आक्सीकरण अथवा रहोडियम उत्प्रेरक की उपस्थिति में मेथेनाल के आक्सीकरण से प्राप्त करते हैं।

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{Rh} CH_3COOH$$

उत्प्रेरक एथेनोइक अम्ल का प्रयोग रेयॉन के निर्माण में तथा प्लास्टिक, रबर तथा रेशम उद्योगों में किया जाता है।

इसका उपयोग भी विलायक के तौर पर किया जाता हैं। सिरके का प्रयोग खाद्य पदार्थों में किया जाता है। बेन्ज़ोइक अम्ल 1–2 तथा 1–4 बैन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्लों को क्रमशः टालूईन 1, 2 तथा 1-4 डाइमेथिल बैन्ज़ीन से विभिन्न उत्प्रेरकों की उपस्थिति में वायु द्वारा आक्सीकरण से प्राप्त करते हैं।

बैन्ज़ीन अम्ल के एस्टरों का प्रयोग सुगन्ध उद्योगों में किया जाता है तथा इसके लवणों को खाद्य पदार्थों के संरक्षण के रूप में प्रयोग किया जाता हैं। 1, 2 बैन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल का प्रयोग प्लास्टिक की वस्तुओं के बनाने में किया जाता है। 1, 4-बैन्जीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल को पालीएस्टर उत्पादन के लिए कच्चे माल के रूप में प्रयोग करते हैं।

8.4 कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न

कार्बोक्सिलिक अम्लों में हाइड्राक्सिल समूह के स्थानांतरण से महत्वपूर्ण व्युत्पन्न बनते हैं।

8.4.1 ऐसिल हैलाइड

ऐसिल हैलाइड जिनमें क्लोराइड सबसे अच्छी प्रकार ज्ञात हैं, अत्यधिक अभिक्रियाशील एसिल यौगिक हैं। ऐसिल हैलाइडों के सामान्य तथा आई यू पी ए सी (IUPAC) नाम उनके संगत कार्बोक्सिलिक अम्लों के नामों पर आधारित हैं। अम्लों के 'इक' 'ic' का स्थानांतरण 'इल' 'yl' द्वारा किया जाता है तथा हैलोजन का नाम जोड़ दिया जाता है। इसको निम्न उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है।

सूत्र	*आई यू पी ए सी नाम (I U P A C)*	*सामान्य नाम*
CH_3COCl	एथेनोइल क्लोराइड	एसीटिल क्लोराइड
$CH_3CH_2CH_2COCl$	ब्यूटेनोइल क्लोराइड	ब्यूटिरिक क्लोराइड
 COCl	बैन्ज़ोइल क्लोराइड	बैन्ज़ोइल क्लोराइड

विरचन : ऐसिल क्लोराइड कार्बोक्सिलिक अम्लों अथवा उनके लवणों के फास्फोरस पेंटाक्लोराइड, फास्फोरस ट्राइ क्लोराइड तथा थयोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है। इस अभिक्रिया को थायोनिल क्लोराइड से अच्छी तरह सम्पन्न कराया जाता है। क्योंकि इसमें दो अन्य उत्पाद गैस होते हैं।

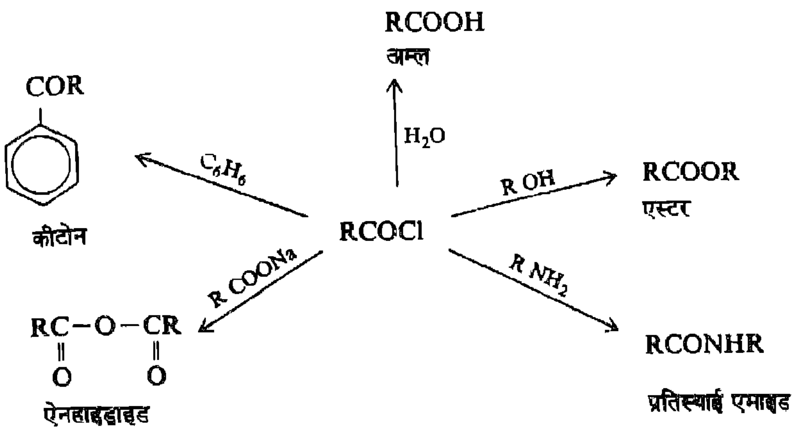
$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow R\,COCl + POCl_3 + HCl$$

$$3\ RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3\ RCOCl + H_3PO_3$$

$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

भौतिक गुणधर्म : ऐसिल क्लोराइडों का क्वथनांक संगत अम्लों की तुलना में उच्च होता है, क्योंकि ऐसाइल क्लोराइड में अन्तराण्विक हाइड्रोजन बंध नहीं होता है, और इसके परिणामस्वरूप वे संकुलन नहीं कर सकते जैसा कि अम्लों में होता है। उदाहरणार्थ, ऐथेनोइक अम्ल 391 K पर उबलता है तथा एथेनोइल क्लोराइड 324 K पर उबलता है।

रासायनिक गुणधर्म : ऐसिल क्लोराइड प्रबल ऐसिलीकरण अभिकर्मक है। वे जल के साथ कार्बोक्सिलिक अम्ल, ऐल्कोहल तथा फिनालों के साथ एस्टर, अमोनिया तथा ऐमीन के साथ ऐमाइड, तथा कार्बोक्सिलेट के साथ एनहाइड्राइड बनाने के लिए अभिक्रिया करते हैं। वे ऐल्युमिनियम क्लोराइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐरोमैटिक यौगिकों के साथ अभिक्रिया कर कीटोन बनाते हैं।



ऐसिल क्लोराइडों को उत्प्रेरक पैलडियम की उपस्थिति में हाइड्रोजन से अभिक्रिया द्वारा ऐल्डिहाइड में अपचयित किया जाता है (रोजेनमुण्ड अभिक्रिया)।

$$RCOCl + H_2 \xrightarrow{Pd/BaSO} RCHO + HCl$$

8.4.2 ऐसिड एनहाइड्राइड

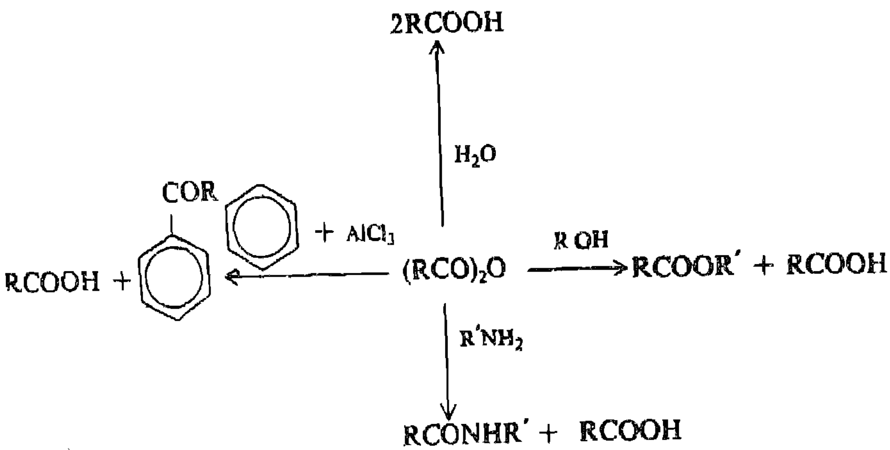
ऐसिड एनहाइड्राइडों को अम्लों का एनहाइड्राइड माना जाता है इनके नाम की व्युत्पत्ति अम्लों में एसिड (acid) शब्द को एनहाइड्राइड (anhydride) से प्रतिस्थापित करने से होती है।

	$CH_3-CO \diagdown O \diagup CH_3-CO$	$CH_3-CO \diagdown O \diagup CH_3CH_2CO$	$CH_3CH_2CO \diagdown O \diagup CH_3CH_2CO$
सामान्य नाम	ऐसिटिक एनहाइड्राइड	एसिटिक प्रोपियानिक एनहाइड्राइड	प्रोपियानिक एनहाइड्राइड
आई.यू.पी.ए.सी. नाम	एथेनोइक एनहाइड्राइड	एथेनोइक प्रोपेनोइक एनहाइड्राइड	प्रोपेनोइक एनहाइड्राइड

विरचन : ऐसिड एनहाइड्राइड को कार्बोक्सिलिक अम्ल के फास्फोरस पेंटाक्साइड के साथ गर्म करने से तैयार करते हैं। फिर भी यह विधि केवल एक ही कार्बोक्सिलिक अम्ल से एनहाइड्राइड बनाने के लिए उपयुक्त है।

$$2R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{P_2O_5} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R + H_2O$$

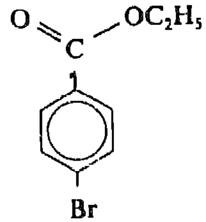
गुणधर्म : ऐसिलिकरण अभिक्रियाओं में ऐसिड ऐनहाइड्राइडों के प्रयोग को ऐसिल क्लोराइड की अपेक्षा वरीयता देते हैं, क्योंकि इसके साथ होने वाली अभिक्रियाएँ विस्फोटक नहीं होती बल्कि इनके आसानी से नियंत्रित किया जा सकता है।



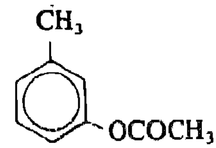
8.4.3 एस्टर

एस्टर कार्बोक्सिलिक अम्लों के ऐल्किल अथवा ऐरिल व्युत्पन्न हैं। एस्टरों का नाम इनके संगत अम्लों में 'इक' 'ic' को 'एट' 'ate' द्वारा प्रतिस्थापन पर आधारित होता है तथा इसको आक्सीजन परमाणु से जुड़े एल्किल अथवा एरिल समूहों के नाम से जोड़ दिया जाता है।

सूत्र	*आई यू पी ए सी नाम (IUPAC)*	*रूढ़ नाम*
$HCOO\,C_2H_5$	एथिल मेथेनोएट	एथिल फार्मेट
$CH_3COOC_2H_5$	एथिल एथेनोएट	एथिल एसीटेट
$CH_3CH_2-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-COOC_2H_5$	एथिल α मेथिल ब्यूटेनोएट	एथिल-α-मेथिल ब्यूटिरेट



एथिल — 4 — ब्रोमोबेंजोएट



3 — मेथिल फेनिल एसीटेट

विरचन : एस्टरों को ऐल्कोहलों के ऐसिलिकरण से तैयार किया जाता है। एसिलिकरण के लिए ऐल्कोहलों को निम्न अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया कराई जाती हैं।

(i) खनिज अम्ल की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्ल,

(ii) ऐसिल क्लोराइड तथा

(iii) ऐसिड एनहाइड्राइड

एस्टर के बनने के प्रक्रिया को एस्टरीकरण कहते हैं।

$$RCOOH + R' - OH \xrightarrow{H^+} RCOOR' + H_2O \quad (i)$$

$$RCOCl + R' - OH \longrightarrow RCOOR' + HCl \quad (ii)$$

$$(RCO)_2O + R' - OH \longrightarrow RCOOR' + RCOOH \quad (iii)$$

भौतिक गुणधर्म : एस्टर की गन्ध लुभावनी फल के समान होती है। इनके क्वथनांक संगत अम्लों से कम होते हैं, क्योंकि एस्टरों में हाइड्रोजन बंध होता है और वे संकुलित नहीं होते हैं।

रासायनिक गुणधर्म : एस्टरों को जल द्वारा भटटी के ताप पर जल अपघटित किया जा सकता है। अम्ल अथवा क्षार की अल्प मात्रा अभिक्रिया को त्वरित करती है। क्षार के द्वारा जल अपघटन को साबुनीकरण (saponification) कहते हैं। इसी कारण उच्च आणविक संहति वाले एस्टर क्षार के द्वारा जल अपघटन पर साबुन देते हैं। साबुन उच्च आणविक संहति (C_{12} से C_{18} तक) वाले कार्बोक्सिलिक अम्ल हैं।

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

एस्टर अमोनिया से अभिक्रिया कर ऐमाइड देते हैं।

$$RCOOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + C_2H_5OH$$

जब एस्टर को अम्ल (H_2SO_4 अथवा HCl) की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया कराते हैं, तो हमें ऐल्कोहल वाले ऐल्किल समूह के साथ नया एस्टर प्राप्त होता है।

$$R\ COOR' + R' - OH \xrightarrow{H^+} RCOOR'' + R' - OH$$

इस अभिक्रिया को ट्रान्स-एस्टरीकरण कहते हैं।

8.4.4 ऐमाइड

ऐमाइड कार्बोक्सिलिक अम्ल, अमोनिया तथा इसके व्युत्पन्नों से बनते हैं। अमोनिया प्राथमिक ऐमाइड $RCONH_2$ बनाती है। प्राथमिक ऐमीन कार्बोक्सिलिक अम्ल के साथ द्वितीयक ऐमाइड RCONH, तथा द्वितीयक एमीन तृतीयक एमीन $RCON\genfrac{}{}{0pt}{}{R'}{R''}$ देता है। ऐमाइडों का नाम उन अम्लों के आधार पर रखा जाता है, जिनसे ये संबंधित होते हैं। इस प्रकार $HCO\ NH_2$ को फार्मामाइड अथवा मेथेनामाइड कहते हैं, $CH_3\ CO\ NH_2$ को ऐसीटेमाइड अथवा एथेनामाइड तथा $C_6H_5\ CONHCH_3$ को N – मेथिल बेंजामाइड कहते हैं।

विरचन : ऐमाइडों को साधारणतया अमोनिया अथवा ऐमीन पर ऐसिड क्लोराइड अथवा ऐसिड एनहाइड्राइड की अभिक्रिया से प्राप्त करते हैं।

$$RCOCl \xrightarrow{NH_3} RCONH_2$$

$$(R\ CO)_2\ O \xrightarrow{2\ NH_3} RCOONH_4 + RCONH_2$$

$$RCOONH_4 \xrightarrow{\text{उष्मा}} RCONH_2 + H_2O$$

$$RCOCl + R'\ NH_2 \longrightarrow RCONHR'$$

भौतिक गुणधर्म : ऐमाइड उदासीन यौगिक है इनके क्वथनांक संगत अम्लों (ऐसीटिक अम्ल, क्वथनांक 391K) बेंजोइक अम्ल, क्वथनांक 522 K, ऐसीटैमाइड क्वथनांक 494 K तथा बेंजामाइड, क्वथनांक 563 K की अपेक्षा अधिक होता है।

रासायनिक गुणधर्म : जलीय अम्लों अथवा क्षारों के साथ ऐमाइडों का जल अपघटन होता है, जिससे कार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है।

$$RCONH_2 + H_2\ SO_4 + H_2O \longrightarrow RCOOH + NH_4HSO_4$$

$$RCOHN_2 + NaOH + H_2O \longrightarrow RCOONa + NH_3$$

जब प्राथमिक ऐमाइड की क्षार की उपस्थिति में ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया कराते हैं तो प्रारम्भिक यौगिक एक कम कार्बन परमाणु वाला प्राथमिक ऐमीन बनता है।

$$R - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - NH_2 + 4\ NaOH + Br_2 \longrightarrow R{-}NH_2 + 2\ NaBr + Na_2CO_3 + 2\ H_2O$$

इस अभिक्रिया में आण्विक पुर्नविन्यास होता है, जिसमें ऐल्किल समूह नाइट्रोजन परमाणु के ऊपर गति कर जाते हैं। इस अभिक्रिया को हाफमैन ब्रोमाइड अभिक्रिया से उच्च सजातीय श्रेणीयों से निम्न सजातीय सदस्यों को प्राप्त करने में यह विधि उपयोगी है (श्रेणी के नीचे के क्रम में) जब प्राथमिक ऐमाइड को फास्फोरस पेंटाक्साइड के साथ अभिक्रिया कराते हैं तो उनका निर्जलीकरण होता है और नाइट्राइट बनता है।

$$RCONH_2 \xrightarrow[\text{उष्मा}]{P_2O_5} R-C\equiv N + H_2O$$

नाइट्रस अम्ल प्राथमिक ऐमाइड के साथ अभिक्रिया करते हैं तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं। वे.नाइट्रोजन को मात्रात्मक तौर पर विलुप्त करते हैं तथा इनका आयतन निर्धारित किया जा सकता है। इस अभिक्रिया को ऐमाइडों के मात्रात्मक निर्धारण में प्रयुक्त करते हैं।

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + HONO \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + N_2 + H_2O$$

अभ्यास

8.1 आई.यू.पी.ए.सी. यौगिकों के नाम लिखिये :

(i) $CH_3-CH_2-O-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

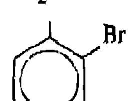
(ii) $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CHO$

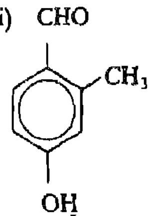
(iii) $CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}OCH-CH_3-CH_2\,Cl$

(iv) $COOH_3$



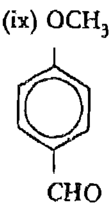
(v) $CH_2\,CHO$



(vi) 

(vii) $CH_3 - CH - CO\,NH_2$

CH_3

(viii) $(C_6H_5O)_2O$ (ix) 

8.2 निम्न का कारण दीजिए :

(i) ईथरों का क्वथनांक इनके समावयवी एल्कोहलों से कम होता है।

(ii) ऐल्डिहाइडों तथा कीटानों का क्वथनांक संगत एल्कोहलो तथा अम्लों से कम होता है।

(iii) अम्लों का क्वथनांक संगत एल्कोहलों से उच्च होता है।

8.3 निम्न को क्वथनांक के बढ़ते हुए क्रम में लिखिए :

(i) $C_2H_5 - O - C_2H_5$, $C_4H_9\,COOH$, C_4H_9OH.

(ii) $C_3H_7 - CHO$, $CH_3 - CO - C_2H_5$, $C_2H_5\,COOCH_3$, $(CH_3CO)_2O$

8.4 निम्न की व्याख्या आप कैसे करोगे ?

(i) क्लोरोऐसीटिक अम्ल ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा प्रबल होता है।

(ii) हैलोजन अम्लों की ईथर के साथ अभिक्रिया-तीव्रता का क्रम $HI > HBr > H\,Cl$ है।

(iii) कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा एल्कोहल के अभिक्रिया से एस्टर के निर्माण में, एस्टर को उतनी ही तेजी से आसुत करते हैं जितनी तेजी मे यह बनता है।

(iv) ऐल्डिहाइडो अथवा कीटानों, अमोनिया व्युत्पन्नों के निर्माण के दौरान अभिक्रिया की pH को सावधानीपूर्वक नियंत्रित करते हैं।

(v) फेनिलमेथिल ईथर HI के साथ अभिक्रिया करके फीनॉल और α मेथिल आयोडाइड देता हैं, आयोडोबेन्जीन तथा मेथिल एल्कोहल नहीं देता।

8.5 निम्न अभिक्रियाओं में बनने वाले उत्पादों के नाम तथा संरचना लिखिये।

(i) एसीटिल क्लोराइड की उत्प्रेरक पैलेडियम की उपस्थिति में H_2 गैस के साथ अभिक्रिया

(ii) टालूईन की ऐसीटिक एनहाइड्राइड की उपस्थिति मे क्रोमिक आक्साइड के साथ अभिक्रिया

(iii) एसीटिल क्लोराइड तथा टालूईन के बीच $Al\,Cl_3$ की उपस्थिति में फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया

(iv) गर्म कापर के उपर प्रोपेनाल का विहाइड्रोजनीकरण

(v) एसीटोन में HCN का योग

(vi) एसिटएल्डीहाइड के साथ $NaHSO_3$ का योग

(vii) सेमीकार्बेजाइड (NH_2 CO $NHNH_2$) की फार्मल्डीहाइड के साथ अभिक्रिया
(viii) ऐथिल मैगनीशियम ब्रोमाइड की 2 ब्यूटेनोल के साथ अभिक्रिया
(ix) फ्योनिल क्लोराइड की बेंजोइक अम्ल के साथ अभिक्रिया
(x) ऐथिल बेंजीन की क्षारीय K MnO_4 के साथ आक्सीकरण

8.6 निम्न का वर्णन कीजिए :
(i) प्रोटानीकरण
(ii) रोजेनमुण्ड अपचयन
(iii) फेहलिंग विलयन
(iv) टालन अभिकर्मक
(v) एल्डोल संघनन
(vi) कैनिजारो अभिक्रिया
(vii) ऐसीटिलिकरण
(viii) ट्रान्स-एस्टरीकरण
(ix) विलियमन्स संश्लेषण
(x) कोल्बे वैद्युत अपघटन

8.7 आप कैसे परिवर्तन करेंगे ?
(i) प्रोपेनोइक अम्ल को ऐसीटिक अम्ल में
(ii) ऐसीटोफीनोन को एथिल बेंजीन
(iii) ऐसीटोफीनोन को बेंजोइक अम्ल में
(iv) ऐनिसोल को आर्थो-नाइट्रोएनिसोल में
(v) ऐसीटामाइड को एथिल एमीन में
(vi) बेंजोइक अम्ल को नाइट्रोबेंजोइक अम्ल में
(vii) प्रोपिआनिक अम्ल को प्रोपेनाल में
(viii) एसीटल्डीहाइड को आइसोप्रोपिल एल्कोहल में
(ix) एसीटोन को तृतीयक ब्यूटिक एल्कोहल में ?

8.8 आप इनके बीच पहचान कैसे करेंगे।
(i) ऐसीटेल्डिहाइड तथा प्रोपेनोन
(ii) एथिल एल्कोहल तथा ऐसीटिक अम्ल
(iii) फीनोल तथा बेंजोइक अम्ल

8.9 निम्न यौगिक कैसे बनाए जाते हैं ?
(i) एथिल आयोडाइड से डाइएथिल ईथर
(ii) बेंजोइल क्लोराइड से बेंजल्डीहाइड
(iii) बेंजीन से एसीटोफीनोन
(iv) प्रोपेनोन से 2. प्रोपेनाल
(v) एसिटलीन से एसीटिक अम्ल
(vi) ऐसीटिक अम्ल से ऐसीटिक एनहाइड्राइड
(vii) प्रोपेनाइक अम्ल तथा एथेनाल से एथिल प्रोपनोएट
(viii) बेंजोइक अम्ल से बेंजामाएड

8.10 $HOOC-CH=CH-\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO$

की निम्न अभिकारकों के साथ अभिक्रिया के लिए समीकरण दीजिए :

(i) HBr के आधिक्य के साथ गर्म करने पर

(ii) की उपस्थिति में तनु $K\ M_nO_4$

(iii) Na_2CO_3 का तनु विलयन

(iv) ब्रोमीन

(v) फेनिल हाइड्रेजीन

(vi) टालन अभिकर्मक

एकक 9

क्रियात्मक समूह पर आधारित कार्बनिक रसायन—III

(ORGANIC CHEMISTRY BASED ON FUNCTIONAL GROUP-III)

(साइनाइड, आइसोसाइनाइड, नाइट्रो यौगिक तथा एमीन)

रसायन विज्ञान रोगों की रोकथाम, पीड़कों पर नियंत्रण तथा जीवन-स्तर को ऊँचा उठाने के लिए यौगिकों को बनाता है

उद्देश्य

इस एकक में, हम सीखेंगे

- सायनाइड, नाइट्रोयौगिक तथा एमीन का क्रमबद्ध नामकरण ;
- सायनाइड, नाइट्रो तथा एमीन यौगिकों के विरचन की विभिन्न विधियाँ ;
- नाइट्रोजन युक्त यौगिक के भौतिक गुण तथा उनकी संरचना में सहसम्बन्ध स्थापित करना ;
- नाइट्रोजन युक्त यौगिकों की उनके संरचनाओं के पदों में रासायनिक गुण एवं अभिक्रियाएं ;
- कार्बन-यौगिकों के निर्माण में ऐरिल डाइऐज़ोनियम लवणों का महत्व ;
- ऐमीन के गुणात्मक परीक्षण का आधार ;
- नाइट्रोजन युक्त यौगिकों का मुख्य उपयोग ;

नाइट्रोजन वाले प्रमुख क्रियात्मक समूह निम्न हैं।

1. सायनाइड — CN
2. आइसोसायनाइड — NC
3. नाइट्रो यौगिकों — NO_2
4. ऐमीन — NH_2 (प्राथमिक)
   — NH^- (द्वितीयक)
   —N— (तृतीयक)

जब अमोनिया के तीन हाइड्रोजन परमाणुओं में से केवल एक ऐल्किल या ऐरिल समूह से प्रतिस्थापित हों तो ऐमीन को प्राथमिक कहा जाता है। इसी प्रकार, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन को क्रमश: दो तथा तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रतिस्थापन द्वारा प्राप्त करते हैं।

9.1 सायनाइड तथा आइसो सायनाइड

सायनाइडों को हाइड्रोजन सायनाइड (HCN) का व्युत्पन्न माना जा सकता है। इनको HCN में हाइड्रोजन परमाणुओं को ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह से प्रतिस्थापित करते हैं। इस समूह के यौगिकों का क्रियात्मक समूह —CN है। — CN समूह को ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह से कार्बन अथवा नाइट्रोजन परमाणु के द्वारा जोड़ा जा सकता है। ऐसा समूह जो दो विभिन्न परमाणुओं से जुड़ता हैं, परिवेश समूह (ambident group) कहलाता है। जब —CN समूह के कार्बन परमाणु से ऐल्किल समूह जुड़ते हैं, तो ऐसे यौगिक सायनाइड यौगिक कहलाते हैं। ऐल्किल समूह के नाइट्रोजन परमाणु से जुड़ने से आइसोसायनाइड बनते हैं। इस प्रकार सायनाइड तथा आइसो सायनाइड समावयवी यौगिक कहलाते हैं।

R — CN	R — NC
सायनाइड	आइसो सायनाइड

9.1.1 नामकरण

सायनाइडों का नामकरण ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह के संगत "सायनाइड" अनुलग्न (suffix) का प्रयोग कर किया जाता है। इनका नामकरण सायनाइडों के जल अपघटन पर उत्पन्न अम्ल के आधार पर किया जाता है। इनमें अन्त वाले 'इक अम्ल' को 'ओनाइट्राइल' ('onitrile') द्वारा प्रतिस्थापित कर देते हैं। इस प्रकार CH_3CN को मेथिल सायनाइड अथवा एसिटोनाइट्राइल से जाना जाता हैं, जैसा कि यह जल अपघटन पर एसिटिक अम्ल बनाता है।

नामकरण की आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) पद्धति के अनुसार, सायनाइडों को एल्केन नाइट्राइल कहा जाता है। हाइड्रोकार्बन का नामकरण प्रचलित प्रयोगिक तौर पर —CN समूह के कार्बन परमाणु के साथ अन्य सभी कार्बन की संख्या को गिन कर करते हैं और उसके साथ नाइट्राइल शब्द जोड़ देते हैं। नीचे दि गए उदाहरण सायनाइडों के नामकरण की व्याख्या करते हैं :

रूढ़ नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
मेथिल सायनाइड अथवा एसिटोनाइट्राइल	एथेननाइट्राइल

$CH_2 = CHCN$	वाइनिल सायनाइड अथवा एक्राइलोनाइट्रिल	2. प्रोपीननाइट्रिल
C_6H_5CN	फेनिल सायनाइड अथवा बेंजोनाइट्रिल	बेंजोनाइट्रिल

9.1.2 विरचन

(i) ऐसिड ऐमाइड से : ऐसिड ऐमाइडों का निर्जलीकरण ऐल्किल अथवा ऐरिल दोनों नाइट्रिलों को बनाने की व्यापक विधि है। फास्फोरस पेंटाक्साइड तथा थायोनिल क्लोराइड को सामान्यतया निर्जलीकारक के रूप में प्रयोग करते हैं। इस विधि का एक लाभ यह है कि उससे शुद्ध सायनाइड प्राप्त हो जाता है। इसमें सायनाइड का संदूषण नहीं रहता।

$$C_6H_5CONH_2 \xrightarrow[- H_2O]{P_2O_5 \text{ अथवा } SOCl_2} C_6H_5CN$$

(ii) ऐल्किल हैलाइड से : जब ऐल्किल हैलाइड की सोडियम एवं पोटैशियम सायनाइड के साथ अभिक्रिया करायी जाती है तो प्रतिस्थापन अभिक्रिया (substitution reaction) होती है और ऐल्किल हैलाइड का हैलोजन परमाणु सायनाइड समूह के साथ प्रतिस्थापित हो जाता है, जैसाकि प्रतिस्थापन करने वाला सायनाइड आयन नाभिकस्नेही है। इसलिए यह प्रतिस्थापन, नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन का उदाहरण है। सायनाइड आयनों के पास इलेक्ट्रानों का असहभाजित युग्म होता है। यह युग्म कार्बन तथा नाइट्रोजन दोनों के पास होता है : $-C \equiv N:$। इसलिए कार्बन तथा नाइट्रोजन दोनों ही नाभिकस्नेही केन्द्र का काम कर सकते हैं। ऐसे नाभिकस्नेही जो दोनों तरफ से अभिक्रिया कर सकते हैं परिवेशी नाभिक स्नेही (ambident nucleophile) कहलाते हैं। सोडियम अथवा पोटैशियम सायनाइडों और ऐल्किल हैलाइडों के साथ एल्किल सायनाइड मुख्य उत्पाद तथा एल्किल आइसोसायनाइड सूक्ष्म मात्रा में बनने वाले उत्पाद हैं। सिल्वर सायनाइड के साथ आइसो सायनाइड मुख्य उत्पाद है क्योंकि सरल ऐरिल हैलाइड आसानी से नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन नहीं देते, इसलिए यह विधि ऐरिल सायनाइड के बनाने के लिए उपयोगी नहीं हैं।

$$RX + NaCN \text{ अथवा } KCN \longrightarrow \underset{\text{मुख्य उत्पाद}}{RCN} + \underset{\text{गौण उत्पाद}}{RCN}$$

$$RX + AgCN \longrightarrow \underset{\text{मुख्य}}{RNC} + \underset{\text{गौण}}{RCN}$$

(iii) डाइऐजोनियम लवण से : जब एरीनडाइऐजोनियम लवण कापर सायनाइड तथा सोडियम अथवा पोटैशियम सायनाइड के मिश्रण के साथ अभिक्रिया करते हैं तो वे नाइट्रोजन खो कर ऐरिल सायनाइड बनाते हैं।

$$ArN_2^+X^- - CN^- \xrightarrow{CuCN} ArCN - N_2 + X^-$$

यह विधि भी ऐल्किल सायनाइड बनाने के लिए उपयोगी नहीं है, क्योंकि एल्किल डाइजोनियम लवण बहुत ही अस्थाई होते हैं और इनको आसानी से प्राप्त नहीं किया जा सकता।

9.1.3 भौतिक गुणधर्म

— CN तथा — NC समूह अत्यधिक ध्रुवीय हैं। इसके परिणामस्वरूप, सायनाइड तथा आइसोसायनाइड दोनों ही उच्च द्विध्रुव आघूर्ण वाले होते हैं। यही कारण है कि इनमें प्रबल अंतराणुक आकर्षण तथा अपेक्षाकृत इनका क्वथनांक उच्च होता है। कम आण्विक संहति वाले ऐल्किल सायनाइड आइसोनाइट्रिल के समान जल में मुक्त रूप से विलेय होते हैं। साधारणतया कार्बन की मात्रा बढने के साथ, इनकी विलेयता घटती है। फिर भी ये सामान्य कार्बनिक विलायकों के साथ पूर्णतया मिश्रणीय होते हैं। सायनाइड साधारणतया लुभानी गन्ध देते हैं, परन्तु इनके संगत आइसोसायनाइड दुर्गन्ध युक्त होते हैं।

9.1.4 रासायनिक गुणधर्म

नाइट्रिल की दो महत्वपूर्ण अभिक्रियाएँ जल अपघटन एवं अपचयन हैं।

(i) जल अपघटन : अम्लीय एवं क्षारीय माध्यमों में प्रारम्भिक उत्पाद के रूप में ऐमाइड प्राप्त करने के लिए, नाइट्रिलों का जल से अपघटन किया जा सकता है और इससे जल अपघटन कराने से कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा अमोनिया बनता है। मन्द दशाओं में, जल अपघटन को ऐमाइड स्तर पर ही वर्णात्मिक ढंग से रोका जा सकता है।

$$RCN \xrightarrow[HOH]{H_3O^+} R{-}CONH_2 \xrightarrow[H_2O]{H_3O^+} R\,COOH + NH_3$$

$$RCN \xrightarrow[HOH]{OH^-} R\,CONH_2 \xrightarrow[HOH]{OH^-} RCOO^- + NH_3$$

समान दशाओं में, आइसो सायनाइड प्राथमिक एमीन तथा फार्मिक अम्ल देते हैं।

$$RNC \xrightarrow[HOH]{H_3O^+ \text{ अथवा } OH^-} RNH_2 + H\,COOH$$

(ii) अपचयन : नाइट्रिलों में कार्बन-नाइट्रोजन त्रि बन्ध को पूर्णतया अपचयित किया जा सकता है। यह अपचयन या तो प्लैटिनम अथवा निकेल उत्प्रेरक की उपस्थिति में किया जाता है या हाइड्रोजन के द्वारा अथवा रासायनिक तौर पर लिथियम एल्यूमिनियम हाइड्राइड के द्वारा किया जा सकता है। प्रत्येक में, संगत प्राथमिक ऐमीन उत्पाद के रूप में बनता है।

$$RCN + H_2 \xrightarrow{Pt \text{ अथवा } Ni} RCH_2NH_2$$

$$RCN + LiAlH_4 \longrightarrow RCH_2NH_2$$

अपचयन पर आइसो सायनाइड N—मेथिल एमीन देते हैं।

$$R - NC + 2H_2 \xrightarrow{Pt \text{ अथवा } Ni} \underset{N\,-\,\text{मेथिल एल्किल एमीन}}{RNHCH_3}$$

9.1.5 उपयोग

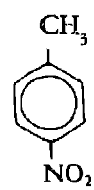
एल्किल हैलाइड को सायनाइड में स्थांतरण करने से अणु में एक कार्बन परमाणु की वृद्धि होती है। जैसा कि सायनाइडों को ऐमीनों, ऐमाइडों तथा अम्लों में बदला जा सकता है, यह स्पष्ट है कि यह श्रृंखला में एक कार्बन परमाणु बढ़ाने की एक विधि देता है। इसलिए सायनाइड कार्बनिक संश्लेषण में उपयोगी मध्यवर्ती हैं। एसिटोनाइट्रिल एक उपयोगी विलायक है और एक्राइलोनाइट्रिल (acrylonitrile) $CH_2 = CHCN$ का प्रयोग नाइट्रिल रबर तथा कपड़ों के निर्माण में किया जाता हैं।

9.2 नाइट्रो यौगिक

नाइट्रो यौगिकों में क्रियात्मक समूह $-NO_2$ (अथवा $-N\overset{\nearrow O}{\searrow O}$) होता है। $-O-N=O$ समूह नाइट्रो समूह के समावयवी हैं और नाइट्राइट (Nitrite) समूह से जाने जाते हैं। ऐसे यौगिकों का नामकरण बहुत सरल है। पद "नाइट्रो" का प्रयोग संगत हाइड्रोकार्बन के पूर्वलग्न के रूप में किया जाता है, चाहे हाइड्रोकार्बन ऐलिफैटिक हो अथवा ऐरोमैटिक। कुछ सामान्य उदाहरण नीचे दिए गए हैं।

CH_3NO_2 — नाइट्रोमेथेन

$CH_3-\underset{NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ — 2-नाइट्रोप्रोपेन



4-नाइट्रो टालूईन

9.2.1 विरचन

नाइट्रो यौगिकों के विरचन की मुख्य विधियां निम्न हैं:

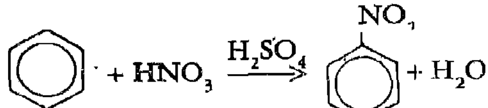
(i) एल्किल हैलाइड से : ऐल्किल हैलाइड विशेषकर आयोडाइड, सोडियम नाइट्राइट के साथ अभिक्रिया कर नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा नाइट्रोयौगिक बनाते हैं। NO_2^- आयन नाभिकस्नेही होता है, जो सायनाइड आयनों की भांति ही परिवेशी नाभिकस्नेही (ambident nucleophile) का कार्य करता है। सिल्वर नाइट्राइट मुख्य रूप से नाइट्रोयौगिकों (N की तरफ से आक्रमण) देता है, जबकि सोडियम नाइट्राइट से समायवयवी नाइट्राइट (O के तरफ से आक्रमण) बनते हैं।

$$RI + AgNO_2 \longrightarrow R{-}NO_2 + AgI$$

$$RI + NaNO_2 \longrightarrow RONO + NaI$$

इस विधि द्वारा ऐरोमैटिक नाइट्रोयौगिकों को नहीं बनाया जा सकता। यह बड़े पैमाने पर नाइट्रोयौगिकों के निर्माण के लिए भी उपयुक्त नहीं है।

(ii) नाइट्रीकरण : बेंजीन जैसे ऐरीन की नाइट्रिक तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के मिश्रण से अभिक्रिया नाइट्रोबेंजीन देती हैं।

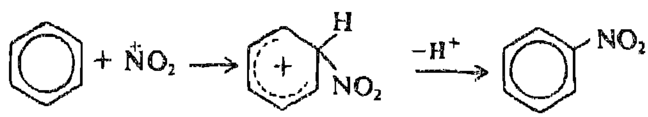


यह ऐरोमैटिक इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन (aromatic electrophilic substitution) अभिक्रिया का उदाहरण हैं। इलेक्ट्रानस्नेही (ग्रीक-इलेक्ट्रान खोजना) ऐसी स्पीशीज है जिसमें इलेक्ट्रानों का अभाव रहता है और इसीलिए वे अधिक इलेक्ट्रानों वाले केन्द्रों पर ही आक्रमण करते हैं। उपरोक्त अभिक्रिया, में क्रियाविधि निम्न है :

यहाँ अभिक्रियाशील स्पीशीज नाइट्रोनियम आयन (NO_2^+) है इसलिए, बेंजीन का नाइट्रीकरण इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन का उदाहरण है जैसा कि सोचा जा सकता हैं। इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन ऐरोमैटिक वलय में इलेक्ट्रान देने वाले समूहों जैसे OH, OR, CH_3 की उपस्थिति से होता है और यह तब कठिन हो जाता है जब इलेक्ट्रान लेने वाले समूह जैसे COR, CO_2H तथा NO_2 हों।

$$HONO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2O^+NO_2 + HSO_4^-$$

$$H_2O^-NO_2 \longrightarrow \overset{+}{N}O_2 + H_2O$$



ऐरीनों के विपरीत ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन आसानी से नाइट्रिकरण नहीं करते। एल्केनों के नाइट्रिक अम्ल के साथ उच्च ताप पर बाष्प अवस्था को अभिक्रिया नाइट्रोएल्केन तथा कार्बन, डाई आक्साइड, जल एवं नाइट्रोजन के आक्साइडों का मिश्रण होता है। यद्यपि यह विधि नाइट्रोयौगिकों के प्रयोगशाला में निर्माण के लिए उपयोगी नहीं हैं। फिर भी इसका उपयोग औद्योगिक स्तर पर नाइट्रोयौगिकों के बनाने में किया जाता है।

9.2.2 भौतिक गुणधर्म

नाइट्रोपैराफिन अथवा नाइट्रोएल्केन रंगहीन तथा साधारणतया गन्ध युक्त द्रव हैं। वे पानी में आंशिक रूप से विलेय हैं, परन्तु कार्बनिक विलायकों में शीघ्रता से घुल जाते हैं। वे ध्रुवीय यौगिक हैं तथा इनके क्वथनांक तुलनात्मक आण्विक संहति वाले हाइड्रोकार्बन की अपेक्षा उच्च होते हैं। नाइट्रोपैराफिन आसानी से आसवित होते हैं, जबकि समावयवी ऐल्किल नाइट्राइट गर्म करने पर विस्फोट करते हैं।

नाइट्रोबेंजीन के समान ऐरोमैटिक नाइट्रोयौगिकों का रंग पुआल जैसा पीला रंग होता हैं। नाइट्रोबेंजीन का गन्ध कड़वे बादाम (bitter almond) जैसा होता है। ऐरोमैटिक नाइट्रोयौगिक जल में विलेय नहीं होते, वे कार्बनिक यौगिक में विलेय होते हैं।

9.2.3 रासायनिक गुणधर्म

नाइट्रोयौगिकों का एक महत्वपूर्ण अभिक्रिया अपचयन है।

अपचयन : विभिन्न प्रकार के अपचायकों द्वारा नाइट्रोयौगिकों को प्राथमिक ऐमीन में अपचयित किया जा सकता है। वे निम्न हैं : (i) उत्प्रेरक निकेल अथवा प्लेटिनम की उपस्थिति में हाइड्रोजन, (ii) आयरन अथवा टिन जैसे धातुओं का संयोजन तथा सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, तथा (iii) लिथियम एल्युमिनियम हाइड्राइड। यह प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन के बनाने की महत्वपूर्ण विधि है (देखें खण्ड 9.3)।

$$RNO_2 + 6(H) \longrightarrow RNH_2 + 2H_2O$$

9.2.4 उपयोग

निम्न नाइट्रोऐल्केन तथा नाइट्रोबेंजीन का प्रयोग व्यापक तौर पर औद्योगिक विलायकों के रूप में किया जाता है तथा मध्यवर्ती के रूप में विस्फोटक, रंजक तथा अपमार्जक के बनाने में किया जाता है। नाइट्रोऐरीन रंजक (dyestuffs), औषधिकी (pharmaceuticals) तथा विस्फोटक (explosive) पदार्थों के उद्योगों के लिए विभिन्न प्रकार के ऐरोमैटिक यौगिकों के उत्पादन में मध्यवर्ती का कार्य करते हैं। 2, 4, 6, ट्राइ नाइट्रोटालूईन (TNT) तथा 1, 3, 5, ट्राईनाइट्रोबेंजीन महत्वपूर्ण व्यापारिक रासायनिक विस्फोटक हैं।

9.3 ऐमीन

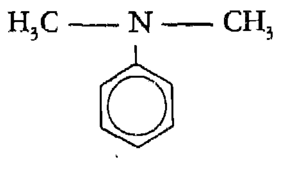
ऐमीन अमोनिया के व्युत्पन्न हैं, इनको ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों द्वारा हाइड्रोजन परमाणु के प्रतिस्थापन से प्राप्त किया जाता है, दो या तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रतिस्थापन से क्रमशः द्वितीयक और तृतीयक एमीन बनते हैं। अमोनिया के समान ऐमीन भी दुर्बल क्षार हैं और अच्छे नाभिकस्नेही भी हैं। नाभिकस्नेही होने का कारण नाइट्रोजन परमाणु पर एकांकी इलेक्ट्रान युग्म (lone pair) की उपलब्धता है।

9.3.1 नामकरण

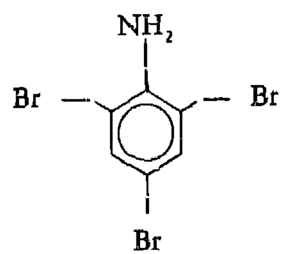
ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन का नाम संगत ऐल्किल समूह के साथ ऐमीन पद के अनुलग्न के रूप में प्रयोग करके अथवा संगत हाइड्रोकार्बन के साथ पूर्वलग्न ऐमीनो का प्रयोग करके रखा जाता है। इस प्रकार, $CH_3CH_2NH_2$ या तो ऐथिलमीन हैं या ऐमीनोएथेन है। (ध्यान रहे कि यह एथिलमीन (ethylamine) है न कि एथिल एमीन (ethyl amine)। इसी प्रकार $(CH_3)_2NH$) डाईमेथिलमीन (dimethylamine) तथा $(CH_3)_2NCH_2CH_3$) ऐथिलडाइमेथिलमीन (N. ethyl dimethylamine) हैं। नामकरण की आइ.यू.पी.ए.सी. पद्धति के अनुसार अनुलग्न "ऐमीन" जोडा जाता है साथ ही एल्केन (Alkane) के अंतिम 'e' को छोड़ दिया जाता है, उदाहरणार्थ $CH_3CH_2NH_2$ एथिलएमीन (ethylamine) है। सरलतम ऐरामैटिक ऐमीन, $C_6H_5NH_2$ का रूढ़ नाम ऐनिलीन (इसका आइ.यू.पी.ए.सी. नाम बेंजीनामीन (benzenamine) यदि सम्भव हो तो विभिन्न ऐरामैटिक एमीनो को, एनिलीन के व्युत्पन्न के नाम से जाना जाता है।

CH_3NH_2
मेथिलऐमीन

$(CH_3)_2NH$
डाईमेथिलऐमीन



N, N डाईमोथिलऐनिलीन



2, 4, 6-ट्राईब्रोमोएनिलीन

9.3.2 विरचन

ऐमीनों को दो सामान्य विधियों से बनाया जाता है। पहली विधि में ऐल्किल हैलाइडों पर अमोनिया अथवा

ऐमीन की क्रिया कराई जाती है तथा दूसरी विधि में नाइट्रो यौगिक, जैसे नाइट्रिल तथा ऐमाइड का अपचयन कराया जाता है।

(i) ऐल्किल हैलाइड और अमोनिया अथवा ऐमीन से : अमोनिया तथा ऐमीन नाभिकस्नेही समूह का कार्य करते हैं। ऐसा नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण होता है। ऐसे अणुओं द्वारा ऐल्किल हैलाइड के नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन से ऐमीन बनता है। इस प्रकार उदाहरणार्थ,

$$RX + NH_3 \longrightarrow RNH_2\,HX$$

$$RNH_2HX + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{प्राथमिक एमीन}}{RNH_2} + NH_4X$$

इस तरह से बने प्राथमिक ऐमीन आगे द्वितीयक ऐमीन बनाने के लिए अभिक्रिया कर सकते हैं, और फिर उससे भी आगे ये तृतीयक ऐमीन तथा अंत में चर्तुथक, अमोनियम लवण (quaternary amine) बनाते हैं।

$$RNH_2 \xrightarrow{RX} RNHR \xrightarrow{RX} R_3N \xrightarrow{RX} R_4N^+X^-$$

अंतिम उत्पाद मिश्रण का संघटन अभिक्रिया के प्रारम्भ में उपस्थित RX तथा अमोनिया के अनुपात पर निर्भर करता है। फिर भी, इसमें जटिल मिश्रण जिनको अलग करना कठिन होता है, बनते हैं। इस विधि का उपयोग ऐमीनो के बनाने के लिए किया जाता है। प्रयोगशाला में विरचन हेतु इस विधि का प्रयोग नहीं किया जाता है।

(ii) नाइट्रोयौगिक, नाइट्राइल तथा ऐमाइड के अपचयन द्वारा : इन सभी समूह के यौगिकों के लिथियम एल्यूमिलियम हाइड्राइड से अपचयन द्वारा ऐमीन बनाए जा सकते हैं। नाइट्रो यौगिक तथा नाइट्रिल प्राथमिक ऐमीन देते हैं, जबकि ऐमाइड प्राथमिक, द्वितीयक या तृतीयक ऐमीन देते हैं। ये उत्पाद ऐमाइड की प्रकृति पर निर्भर करते हैं।

$$R-NH_2 \xleftarrow[\text{Ni अथवा Pt}]{H_2} RNO_2 \xrightarrow{Li\,Al\,H_4} RNH_2$$

$$RCN \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2NH_2$$

$$RCONH_2 \xrightarrow{(H)} RCH_2NH_2$$

$$RCONHR_2 \xrightarrow{(H)} RCH_2NHR$$

नाइट्रो यौगिक आयरन अथवा टिन तथा सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया कर प्राथमिक ऐमीन में अपचयित हो जाते हैं। यह विधि विशेष कर ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन के बनाने में उपयोगी है क्योंकि इनको संगत ऐरिल हैलाइड की अमोनिया के साथ अभिक्रिया द्वारा नहीं प्राप्त किया जा सकता। आवश्यक नाइट्रो यौगिकों को आसानी से नाइट्रीकरण द्वारा किया जा सकता है। आइसोनाइट्रिल अपचयन पर द्वितीयक ऐमीन देते हैं।

(iii) हाफमैन ब्रोमोमाइड अवकर्षण (Hofmann bromamide degradation) का प्रयोग करते हुए

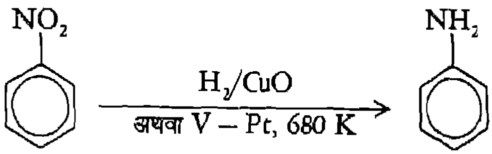
ऐमाइड से : ब्रोमीन के विलयन तथा क्षार के साथ ऐमाइड की अभिक्रिया द्वारा ऐसे प्राथमिक ऐमीन बनते हैं जिनमें एमाइड से एक कार्बन परमाणु कम होता है (देखें खण्ड 8.5.4.)।

(iv) औद्योगिक विधि : कम आणविक संहति के ऐलिफैटिक ऐमीनो को गर्म एलुमिना उत्प्रेरक के ऊपर एल्कोहाल तथा अमोनिया के वाष्पीकृत मिश्रण के प्रवाह से बनाया जाता है।

$$ROH + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3} RNH_2 + R_2NH + R_3N$$

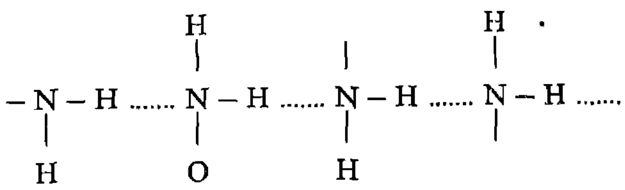
$$R = CH_3 \text{ अथवा } C_2H_5$$

उत्पाद के अनुपात को एल्कोहाल तथा अमोनिया के समायोजन द्वारा नियंत्रित कर सकते हैं।
ऐनिलीन जैसे ऐरोमेटिक ऐमीनो को व्यापारिक तौर पर वाष्प अवस्था में नाइट्रोबेंजीन के कापर आक्साइड अथवा बेनेडियम प्लैटिनम उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन द्वारा अपचयन से प्राप्त करते हैं।



9.3.3 भौतिक गुणधर्म

ऐमीन ध्रुवीय यौगिक हैं परन्तु इनमें तृतीयक ऐमीन अपवाद हैं। अतः ये अन्तर आणविक हाइड्रोजन बन्ध बना सकते हैं।



इसके परिणामस्वरूप ऐमीनो का क्वथनांक उसी आण्विक संहति के अध्रुवीय यौगिकों की तुलना में अधिक होता हैं। फिर भी, आक्सीजन की तुलना में नाइट्रोजन के कम विद्युत ऋणात्मकता के कारण ऐमीनों में हाइड्रोजन बन्ध दुर्बल होता है और परिणामस्वरूप इनके क्वथनांक संगत ऐल्कोहलों अथवा कार्बोक्सिलिक अम्लों के अपेक्षा कम होता है।

निम्न ऐलिफैटिक ऐमीन जल में विलेय होते हैं। (मेथिल तथा एथिल ऐमीनों को 30% जलीय विलयन के रूप मे बेचा जाता है।) उच्च ऐमीन जिनमें वृहद ऐल्किल समूह होते हैं, कम विलेय होते हैं। मध्यवर्ती विलेयता उन ऐमीनों की होती हैं, जिनमें 6 कार्बन परमाणु होते हैं। ऐमीन कम ध्रुवीय विलायकों जैसे बेंजीन,

सारणी 9.1

यौगिक	आण्विक संहति	क्वथनांक (K)
C_2H_6 (एथेन)	30	184.5
CH_3NH_2 (मेथिलएमीन)	31	265.5
CH_3OH (मेथिल ऐल्कोहल)	32	333.0
HCOOH (फार्मिक अम्ल)	46	374.0

ईथर, एल्कोहल इत्यादि में भी विलेय होते हैं। ऐरोमैटिक ऐमीन जल में अविलेय हैं परन्तु बेंजीन, ईथर तथा ऐल्कोहल में विलेय हैं।

एथिल एवं मेथिल ऐमीनों का गन्ध अमोनिया जैसा होता है, उच्च ऐमीनों का गन्ध मछली जैसा होता है। ऐरोमैटिक ऐमीन बहुत ही विषैला होता है तथा इसका वायु द्वारा आसानी से आक्सीकरण होता है। यद्यपि इसका शुद्ध तथा ताजा आसवित रूप रंगहीन होता है इसको रखने पर यह रंगयुक्त हो जाता है।

9.3.4 रासायनिक गुणधर्म

प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के पास इलेक्ट्रॉनों का एकाकी युग्म होता है। यह एकाकी युग्म अमोनिया की भांति नाइट्रोजन परमाणु के पास होता है। ऐमीनों का रासायनिक गुण व नाइट्रोजन गुण परमाणु की विभिन्न इलेक्ट्रॉनो की कमी वाले स्पीशीज को इलेक्ट्रॉन देने की प्रवृत्ति के कारण होता है।

(i) ऐमीन के क्षारीय लक्षण : अमोनिया के समान, ऐमीन जल की अपेक्षा अधिक क्षारीय होते हैं तथा जल द्वारा प्रोटानीकृत होते हैं। ऐमीनों की क्षारीय शक्ति निम्न अभिक्रिया के लिए साम्य नियंताक, K_b से दिया जाता है।

$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow RN^+H_3 + {}^-OH$$

$$\text{साम्य नियातांक } K_b = \frac{[RN^+H_3]\,[OH]^-}{[RNH_2]}$$

K_b के मान नीचे दिए गए हैं (सारणी 9.2)। अधिक मान प्रबल क्षार का सूचक है।

सारणी 9.2

यौगिक	K_b
NH_3	1.8×10^{-5}
CH_3NH_2	4.5×10^{-4}
$(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
$C_6H_5NH_2$	4.2×10^{-10}

यह स्पष्ट है कि ऐल्किल ऐमीन अमोनिया तथा ऐरिल ऐमीन की तुलना में प्रबल क्षार है। इसकी व्याख्या इस तथ्य से की जा सकती है कि हाइड्रोजन के सापेक्ष, ये समूह इलेक्ट्रॉन देने वाले हैं और इस प्रकार नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रानों की उपलब्धता अधिक हो जाती हैं। दूसरी तरफ ऐरिलऐमीनों अमोनिया की अपेक्षा दुर्बल होते हैं, जैसा कि इन यौगिकों में ऐरोमैटिक वलय हाइड्रोजन के सापेक्ष इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने वाले होते हैं और इस प्रकार नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रान घनत्व कम हो जाता है।

ऐमीन चतुर्थक लवण बनाने के लिए अम्ल में तुरन्त घुलते हैं उदाहरणार्थ

$$(CH_3)_2\,NH + HCl \longrightarrow (CH_3)_2\,NH_2^+\,Cl$$

डाइमैथिल अमोनियम क्लोराइड

डाई मेथिलअमोनियम क्लोराइड एमीनो के लवण आयनिक यौगिक हैं। वे अवाष्पशील ठोस हैं, तथा साधारणतया गलनांक के पहले ही अपघटित हो जाते हैं। ये पानी में विलेय होते हैं तथा अध्रुवीय विलायकों में अविलेय होते हैं। जल में कुछ अविलेय ऐमीन की क्वाटरनरी अमोनियम लवण में परिवर्तित कर सकते हैं।

ऐमीन विभिन्न प्रकार के इलेक्ट्रानस्नेही यौगिक (इलेक्ट्रानों के कमी वाले यौगिक) से अभिक्रिया करते हैं। उनमें से मुख्य धातु आयन के ऐल्किल हैलाइड, ऐसिड क्लोराइड तथा ऐसिड ऐनहाइड्राइड हैं।

(ii) धातु आयनों के साथ अभिक्रिया : अमोनिया के समान, ऐमीन भी Mg^{2+} तथा Cu^{2+} जैसे धातु आयनों के साथ समन्वयी यौगिक (coordination compounds) बनाते है। इस प्रकार, सिल्वर क्लोराइड मेथिलएमीन में निम्न समीकरण की भांति घुलते हैं।

$$\underset{\text{अविलेय}}{AgCl} + 2\,CH_3\,NH_2 \longrightarrow \underset{\text{विलेय}}{[Ag\,(CH_3\,NH_2)_2]^+}\,Cl^-$$

इसी प्रकार Cu^{2+} भी मेथिलऐमीन के साथ गहरा नीला $[Cu(CH_3NH_2)_4]^+\,Cl^-$ आयन बनाता है। यह अभिक्रियाएँ $[Cu\,(NH_3)_4]^{2+}$ बनने के समान है दूसरे ऐमीन जैसे 1, 2 डाइऐमीनोइथेन तथा 1, 3 डाइऐमीनोप्रोपेन के साथ भी धातु के कई जटिल आयन भली-भांति ज्ञात हैं।

(iii) ऐल्किल हैलाइडों के साथ अभिक्रिया : ऐमीनों की ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रियाओं का वर्णन खण्ड 9.3.2 में दिया गया है। इस प्रकार इस विधि से प्राथमिक ऐमीन का द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीन अथवा चतुर्थक अमोनियम लवण में परिवर्तन सम्भव है।

(iv) ऐसिड क्लोराइड और ऐसिड ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रियाएँ : प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐमीन ऐसिड क्लोराइडों के साथ प्रतिस्थाई ऐमाइड बनाने के लिए आसानी से अभिक्रिया करते हैं।

$$C_6H_5\,NH_2 + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5\,NH\,CO\,CH_3 + H\,Cl$$

ऐसिटेनेलाइड

अथवा

N — फेनिल एथेनामाइड

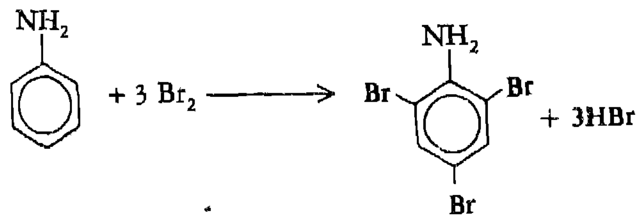
इस प्रकार बने अम्ल का उदासीनीकरण सोडियम हाइड्राक्साइड अथवा चतुर्थक ऐमीन जैसे क्षार की अभिक्रिया से किया जाता है। चतुर्थक एमीन यह अभिक्रिया नहीं करते क्योंकि नाइट्रोजन पर एक हाइड्रोजन परमाणु कम होता है। ऐसिल समूह (RCO—) जोड़ने की प्रक्रिया को ऐसिलीकरण (*acylation*) कहते हैं। ऐसिलीकरण, ऐसिड एनहाइड्राइड से भी किया जा सकता है, उदाहरणार्थ,

$$C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5\,NH\,CO\,CH_3 + CH_3\,COOH$$

किसी यौगिक में CH_3 CO — समूह के योग की अभिक्रिया को ऐसिलीकरण कहते हैं।

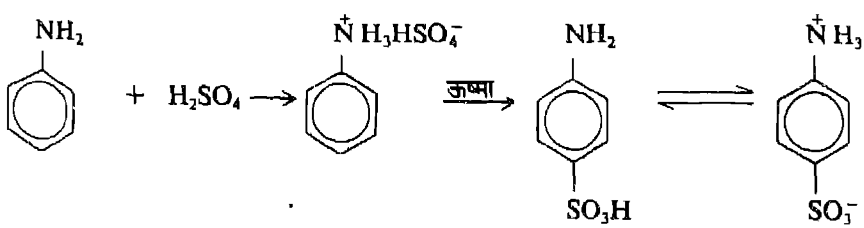
(v) अन्य अभिक्रियाएँ : इस वर्ग में ऐमीनों की वह अभिक्रिया आती हैं जिनका वर्णन पहले नहीं हुआ है।

(अ) ऐरोमैटिक ऐमीनो में इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन : ऐमीनो समूह में नाइट्रोजन के पास इलेक्ट्रानों का एकांकी युग्म होने के कारण, ऐरोमैटिक वलय के आर्थो और पैरा स्थानों पर इलेक्ट्रान घनत्व की उपलब्धता बढ़ जाती है। इस प्रकार ऐनिलीन ब्रोमीन के आधिक्य के साथ तीव्रतापूर्वक क्रिया करके 2, 4, 6—ट्राइब्रोमोऐनिलीन देता है।



2, 4, 6-ट्राईब्रोमोऐनिलीन

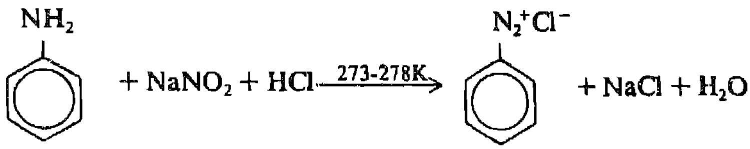
इसी प्रकार, ऐनिलीन सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ क्रिया करके ऐनिलीन हाइड्रोजन सल्फेट में परिवर्तित हो जाता है जो गर्म करने पर p— ऐमीनो बेंजीन सल्फोनिक अम्ल देता है। इसको सल्फेनिलिक अम्ल (sulphonic acid) कहते हैं।



सल्फैनिलिक अम्ल

सल्फेनिलिक अम्ल रंजकों तथा दवाईयों के बनाने में मध्यवर्ती का कार्य करता है। भली-भांति ज्ञात सल्फा औषधि जैसे सल्फाथायोजाल (sulphathiozole) तथा सल्फाडायजीन (sulphadiazine) को सल्फोनिलिक अम्ल तथा इसके व्युत्पन्नों से बनाया जाता है।

(ब) ऐरोमैटिक डाइऐजोनियम लवण : ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन नाइट्रस लवण देने के लिए तीव्रतापूर्वक अभिक्रिया करते हैं। उदाहरण के तौर पर, ऐनिलीन का जलीय सोडियम नाइट्राइट तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया से नाइट्रस अम्ल बनता है जो कि अस्थाई होता है और इससे बेंजीनडाईजोनियम क्लोराइड बनता है। ये डाईजोनियम लवण ठंडे विलयन में स्थाई होते हैं लेकिन शुष्क होने पर विस्फोट करते हैं। अधिकतर सभी ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन यह अभिक्रिया देते हैं, इस तरह से प्राप्त डाइऐजोनियम लवण को क्रमशः ऐरीनडाइजोनियम लवण (arenediazonium salt) कहते हैं।



बेंजीनडाईजोनियम

क्लोराइड

ऐरीनडाइऐजोनियम लवण की अभिक्रियाओं को दो वर्गों में बांटा जा सकता है (a) प्रतिस्थापन अभिक्रिया (b) युग्मन अभिक्रिया।

प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में, नाइट्रोजन N_2 गैस के रूप में निकलती है और इसकी जगह पर दूसरा समूह आ जाता है। कुछ सामान्य उदाहरण नीचे दिए हैं।

1. $ArN_2X + H_3PO_2 + HOH \longrightarrow ArH + N_2 + H_3PO_4 + HX$

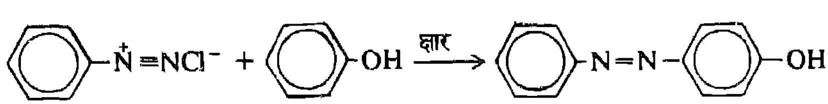
2. $ArN_2X + HOH \xrightarrow[(H^+)]{\text{उष्मा}} ArOH + N_2 + HX$

3. $ArN_2Cl \xrightarrow{Cu_2Cl_2} ArCl + N_2$

4. $ArN_2X \xrightarrow{CuCN} ArCM + N_2 + X^-$

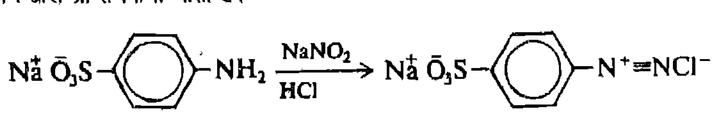
अभिक्रिया 3 एवं 4 को *सैंडमीयर अभिक्रिया* कहते हैं।

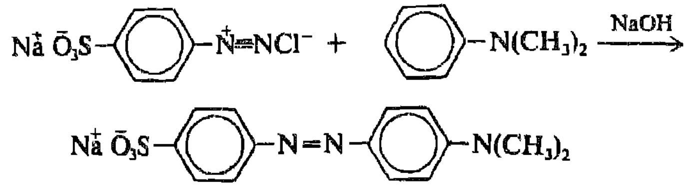
युग्मन अभिक्रिया में, नाइट्रोजन को रोक लिया जाता है। डाइऐजोनियम लवण तथा इलेक्ट्रान की अधिकता वाले ऐरोमैटिक यौगिक जैसे फिनाल तथा ऐरोमैटिक ऐमीन के साथ अभिक्रिया करके ऐजो यौगिक देता है। कई ऐजो यौगिक महत्वपूर्ण रंजक तथा सूचक हैं।



एजोयौगिक

मेथिल आरेंज सूचक को सल्फैनिलिक अम्ल के डाइऐजोनियम लवण को N, N– डाई मेथिलऐमीन के साथ युग्मन द्वारा प्राप्त किया जाता है।





मेथिल आरेन्ज

9.3.5 ऐमीन का परीक्षण

एमीनों के क्षारीय गुण तथा उनके HCl जैसे अम्ल में विलेयता इनके गुणात्मक विश्लेषण द्वारा पहचान में सहायक होता है। प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक एमीनों को हिजंनवर्ग परीक्षण के द्वारा पहचाना जाता है। इस परीक्षण में ऐमीन को बेंजीन सल्फोनिक क्लोराइड के साथ जलीय पोटैशियम हाइड्राक्साइड की उपस्थिति में हिलाया जाता है। प्राथमिक ऐमीन स्वच्छ विलयन देता हैं, जिससे अम्लीकरण पर अविलेय पदार्थ अलग हो जाता है। द्वितीयक ऐमीन अविलेय यौगिक देता है जो अम्ल के साथ अप्रभावित रहता है। तृतीयक ऐमीन अभिक्रिया नहीं करता, यह क्षार में अविलेय होता है। तथा इसको अम्लों में घोला जा सकता है।

प्राथमिक ऐमीन (ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक) को क्षार की उपस्थिति में क्लोरोफार्म के साथ गर्म करके पहचाना जा सकता है। आइसोसायनाइड बहुत ही दुर्गन्ध युक्त होते हैं। प्राथमिक ऐमीन के इस परीक्षण को कार्बिलऐमीन परीक्षण कहते हैं।

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3\ KOH \longrightarrow RNC + 3\ KCl + 3\ H_2O$$ आइसो सायनाइड

9.3.6 उपयोग

ऐमीन कई दृष्टि से उपयोगी यौगिक हैं। कम आण्विक संहति वाले ऐलिफैटिक ऐमीन का प्रयोग विलायक, दवाईयों के बनाने में मध्यवर्ती तथा कार्बनिक संश्लेषण में अभिकर्मक के रूप में किया जाता है। एक सामान्य उदाहरण है साडेसिल डाइमेथिल अमोनियम क्लोराइड है। ऐरोमैटिक ऐमीन जैसे ऐनिलीन का प्रयोग बहुलक, रंजक तथा रबर उद्योग में योगजों के लिए मध्यवर्ती के रूप में करते हैं। ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन का प्रयोगशाला में उपयोग इनके संगत ऐरीनडाइऐजोनियम लवण के रूप में परिवर्तन है, जिसका प्रयोग दूसरी तरफ विभिन्न प्रकार के ऐरोमैटिक यौगिकों को, प्रतिस्थापन तथा युग्मन अभिक्रियाओं से प्राप्त करने में किया जाता है।

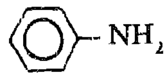
अभ्यास

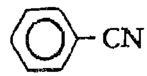
9.1 निम्न यौगिकों का आइ.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए :

(i) $CH_3(CH_2)_4-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCN$ (ii) $m-NCC_6H_4NH_2$

(iii) $p-CH_3OC_6H_4NO_2$ (iv) $n-C_6H_9NC$

(v) $CH_3-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}H-CH_2CH_2NHCH_3$ (vi) $CH_3\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}H-CH_2-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}HCH_3$

(vii) $C_6H_5N^+(CH_3)_3Br^-$ (viii) 

(ix) $CH_3CH_2CH_2N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}$ (x) 

9.2 निम्न की संरचनाएँ लिखिए, आइ.यू.पी.ए.सी. के अनुसार नाम लिखिए तथा प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीन को इंगित कीजिए।

(i) $C_4H_{11}N$ के आठ समावयवी ऐमीन

(ii) C_7H_9N जिसमें बेंजीन वलय हैं, के पांच समावयवी ऐमीन

9.3 निम्न की अभिक्रिया सहित एक उदाहरण देते हुए व्याख्या कीजिए।

(i) परिवेश नाभिकस्नेही (ambient nucleophile)

(ii) अमोनिकरण (ammoniation)

(iii) हाफमैन ब्रोमाइड विधि (Hoffman bromide test)

(vi) हिंजवर्ग परीक्षण (Hinsberg test)

(v) ज्विटर परीक्षण (Zwitter test)

(vi) सैण्डमीयर अभिक्रिया (Sandymeyer reaction)

(vii) डाइऐजोटीकरण (Diazotisation)

(viii) युग्मन अभिक्रिया (Coupling reaction)

9.4 निम्न का कारण दीजिए :

(i) एल्किल हैलाइडो के अमोनिकरण द्वारा शुद्ध ऐमीन बनाना कठिन है।

(ii) ऐमीन संगत आण्विक संहति वाले यौगिक हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा उच्च क्वथनांक वाले यौगिक हैं परन्तु इनके क्वथनांक संगत एल्कोहलों अथवा कार्बोक्सिलिक अम्लों से कम होते है।

(iii) ऐमीन साइक्लोहेक्सील ऐमीन की अपेक्षा दुर्बल क्षार हैं।

(iv) जल में मेथिल ऐमीन फेरिक हाइड्राक्साइड के अवक्षेपण हेतु फेरिक क्लोराइड से अभिक्रिया करता है।

(v) सिल्वर क्लोराइड मेथिल ऐमीन विलयन में घुलता है।

9.5 निम्न में रिक्त स्थानों को भरिये :

(i) $CH_3CH_2CH_2CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} ? \xrightarrow{H_2/Pt} ? \xrightarrow{HNO_2} ?$

(ii) $RNC \xrightarrow{H_2/Pt} ?$

(iii) $n\text{-}C_4H_9I \xrightarrow{NaCN} ? \xrightarrow{H_3O^+} ? \xrightarrow{NaOBr} ?$

(iv) $C_6H_5N(CH_3)_2 \xrightarrow{HNO_2} ?$

(v) $C_6H_5NH_2 \xrightarrow{CH_3COCl} ?$

(vi) $RNH_2 \xrightarrow{CHCl_3/KOH} ?$

(vii) $C_6H_5OH \xrightarrow{C_6H_5N_2^+Cl^-} ?$

(viii) $CH_3(CH_2)_5NO_2 \xrightarrow{H_2/Pt} ?$

9.6 निम्न परिवर्तनों की पूर्ति कीजिए :

(i) *m* नाइट्रोऐनिलीन ——> *m* आयोडोक्लोरोबेंजीन

(ii) बेंजीन ——> *m*-ब्रोमोफीनोल

(iii) ऐनिलीन ——> बेंजोइक अम्ल

(iv) *P*–क्लोरो एनिलीन ——> *P*–क्लोरोबेंजिलऐमीन

(v) N–हेक्सा नाइट्रिल ——> 1–ऐमीनोपेन्टेन

9.7 (i) प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों की पहचान के लिए परीक्षणों को रासायनिक अभिक्रियाओं सहित लिखिए।

(ii) अक्षारीय अपद्रव्यों से ऐमीन को आप कैसे शुद्ध करेंगे ?

कुछ चुने गए प्रश्नों के उत्तर

1.1 (a) 2.80×10^{-3} cm
(b) $1.07 \times 10^{13} s^{-1}$
(c) 7.1×10^{-21} J

1.3 6.63×10^{-24} kg ms^{-1}

1.4 24.9×10^{-20} J, 49.8×10^{-20} J

2.3 6.230 g cm^{-3}

2.8 578pm

2.9 $N = 6.09 \times 10^{23} mol^{-1}$

2.10 269pm

2.13 6.02×10^{18} कटायन रिक्तिकाएं प्रति मोल

3.2 $\chi H_2O = 0.5$
$\chi C_2H_5OH = 0.2$
$\chi CH_3COOH = 0.3$

3.3 $\chi H_2O = 0.15$

3.4 (a) 0.52 molal
(b) $\chi C_6H_{12}O_6 = 0.01$; $\chi H_2O = 0.99$

3.5 0.615 mol L^{-1}

3.6 0.858 molal

3.7 (i) 17.43 mm of Hg
(ii) 4.81 atm
(iii) 373.12 K
(iv) 272.6 K

3.9 (i) 110 mm of Hg
(ii) 80 mm of Hg
(iii) 114 mm of Hg

3.10 (i) 373.02 K
(ii) 272.93 K

3.12 60.7 g mol^{-1}

3.14 287.8 g mol^{-1}

3.16 8 K molal^{-1}

4.5 $\Delta H^\circ = -1125.2$ kJ

4.6 $\Delta H = 1482.0$ kJ mol^{-1}

4.7 $\Delta E = -87.42$ kJ

4.9 $\Delta S^\circ = 109$ J mol^{-1} K^{-1}

4.10 (a) 120.6 J mol^{-1} K^{-1}

(b) 91.75 mol^{-1} K^{-1}

4.11 $\Delta S = 22.0$ J^{-1} mol^{-1} K^{-1}

4.13 $\Delta G = 0$ के लिए ताप = 462.8 K

4.14 $K_p = 1.95 \times 10^{-4}$.

4.15 $\Delta G = -11.5$ kJ mol^{-1}

4.16 $\Delta G^\circ = 38.5$ kJ

5.2 (b) 12.4×10^{-2} S cm^2 mol^{-1}

5.5 2.74 g of Ni

5.6 860 s, 0 394 g of Cu, 0.405 g of Zn

5.11 (a) 0.34 V (b) 0.03 V

5.12 (i) 2.68 V (ii) 0.53 V (iii) 0.14 V (iv) 1.27 V

5.13 (b) $E^\circ = 1.11$ V; $\Delta G = -2.14 \times 10^5$ J

6.2 8×10^{-9} mol L^{-1} s^{-1}

3.9×10^{-9} mol L^{-1} s^{-1}

6.7 (a) 3.5×10^{-3} s

(b) 0.347 मिनट

(c) 13.86×10^{-2} वर्ष

6.8 2000 में आबादी = 1040 मिलियन

2100 में आबादी = 3040 मिलियन

6.10 0.383 मिनट

6.11 4 मिनट ; 6.65 मिनट

6.12 129.17 kJ mol^{-1}

6.14 52.5 kJ mol^{-1}